JAN 7 1948

NEUE FOLGE · BAND 161 · HEFT 11—12 (SCHLUSS-HEFT)

# JOURNAL
FÜR
# PRAKTISCHE
# CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

**Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie**

herausgegeben von

**H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.**

Unter Mitwirkung von

O. DIELS-Kiel / H. VON EULER-Stockholm / F. A. HENGLEIN-Karlsruhe / B. / W. HÜCKEL-Breslau / H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn / B. RASSOW-Leipzig
W. RÖHRS-Berlin / R. SCHWARZ-Königsberg / Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag / E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 5. Februar 1943

# INHALT

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau.
W. Hückel: Der Wertigkeitsbegriff . . . . . 241

Mitteilung Nr. 37 von der Kautschuk-Stiftung, Delft.
G. J. van Amerongen und R. Houwink: Wie der Schwefel im vulkanisierten Gummi gebunden ist. Mit 9 Abbildungen. . . . 261

Aus dem Institut für Physiologische und Wehrchemie der Militärärztlichen Akademie, Berlin.
F. Adickes: Über die Herstellung einiger Säuren, Ester und anderer Derivate, IV. Mit 1 Abbildung . . . . . 271

Mitteilungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest.
F. Mauthner: Die Synthese des Glucobuteins . . . . . 280
F. Mauthner: Über die Konstitution des Glucoresacetophenons und neue synthetische Glucoside. . . . . 284

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Br.
Werner Kern u. Hermann Kämmerer: Die chemische Molekulargewichtsbestimmung von Polystyrolen, II . . . . . 289

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands in Riga. Vorstand: Prof. Dr. M. Straumanis.
B. Jirgensons: Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung, II. Mit 6 Abbildungen . . . . . 293

***Manuskripte sind zu senden an***
***Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg i. Br., Lugostraße 14***

Für das Journal werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 50 Sonderabzüge kostenlos.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 161, Heft 11—12 5. Februar 1943

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau

# Der Wertigkeitsbegriff

Von **W. Hückel**

(Eingegangen am 27. Oktober 1942)

In neuerer Zeit ist verschiedentlich die Frage erörtert worden, in welcher Bedeutung der Begriff Wertigkeit gebraucht werden soll und ob es nicht angebracht ist, an seiner Stelle eine neue Begriffsdefinition zu verwenden. Eine zusammenhängende Darstellung der bei der Festlegung solcher Begriffsdefinitionen vorhandenen Schwierigkeiten ist jedoch bisher nicht gegeben worden. Diese soll im folgenden versucht werden.

Der Begriff der Wertigkeit wurde geschaffen, als die eindeutige Ermittlung der Atomgewichte durch Kombination von physikalischer und chemischer Erfahrung möglich geworden war und es nun galt, den festgelegten Begriff des Atomgewichts mit dem früher auf rein chemischer Basis gewonnenen und deshalb nach wie vor praktisch wichtigen Begriff des Äquivalentgewichts zu verknüpfen[1]). Die Wertigkeit wird dabei einfach als Verhältniszahl dieser beiden Größen definiert und gibt also an, wievielmal größer das Äquivalentgewicht als das Atomgewicht ist:

$$\text{Wertigkeit} = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Äquivalentgewicht}}.$$

Der so definierte Begriff der Wertigkeit ist also ein rein stöchiometrischer. Er kann dementsprechend auch auf Moleküle, voran Säuren

[1]) Vgl. darüber Kekulé, „Neues Handwörterbuch der Chemie von H. von Fehling, I, 77—89; R. Anschütz u. A. Kekulé, II, 884. In dem Artikel von Kekulé kommt der Ausdruck Wertigkeit oder Valenz nicht vor. Der Ausdruck Wertigkeit ist von A. W. v. Hofmann in seinem Werke: „Einleitung in die moderne Chemie" geprägt worden, der Ausdruck Valenz, der das gleiche bedeuten soll, stammt von H. Wichelhaus 1868.

und Basen, aber auch auf organische Moleküle mit mehreren gleichartigen funktionellen Gruppen übertragen werden. Die Bezeichnung „mehrwertig" bei Säuren und Basen ist freilich später den Ausdrücken „mehrbasisch" für Säuren und „mehrsäurig" für Basen gewichen; bei organischen Verbindungen hat sie sich noch in der Benennung „mehrwertige Alkohole" erhalten, wobei die Wertigkeit eines Alkohols durch die Zahl der in ihm enthaltenen Hydroxylgruppen bestimmt ist.

Während bei Säuren und Basen sowie bei organischen Verbindungen vom Typus der mehrwertigen Alkohole sich die Wertigkeit bei allen ihren Umsetzungen eindeutig ergab, mußte bei einer Anzahl von Elementen die Annahme einer konstanten Wertigkeit fallen gelassen werden.

Die Wertigkeit der Elemente wird dadurch ermittelt, daß man die Zusammensetzung ihrer Verbindungen mit zweifellos einwertigen Elementen, vor allem Wasserstoff oder Chlor, betrachtet; man hat dann die Wertigkeit gleich der Zahl dieser einwertigen Elemente in den betreffenden Verbindungen zu setzen. Unter gewissen Vorbehalten kann man auch die Zusammensetzung eines Elements mit einem mehrwertigen Element, voran dem sonst durchweg 2-wertigen Sauerstoff heranziehen. Aus der Zusammensetzung der Oxyde folgen dabei fast durchweg die gleichen Wertigkeiten wie bei den Wasserstoffverbindungen und den Chloriden. Meistens lassen sich die Oxyde auch leicht genetisch mit den Chloriden verknüpfen, indem sie entweder mit HCl in diese übergehen, oder indem aus den Chloriden durch Hydrolyse, gewöhnlich über die Hydroxyde hinweg, die Oxyde zu gewinnen sind. Die Peroxyde, die man durch ihre genetischen Beziehungen zum Wasserstoffsuperoxyd erkennt, muß man dabei von der Betrachtung ausschließen.

Über diese formale Ableitung hinaus gewinnt der Wertigkeitsbegriff eine unmittelbare Veranschaulichung in der Formelsprache der Strukturlehre. Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, wird durch die Zahl der vom Kohlenstoffatom ausgehenden 4 Bindestriche veranschaulicht. Dies Bindestrichschema hat man dann, wie es naheliegt, auch auf andere Elemente übertragen. Die Zahl der von einem Atom ausgehenden Striche ist dessen Wertigkeit.

So erhielten Verbindungen „Strukturformeln", für die Strukturbestimmungen, wie sie in der organischen Chemie durchgeführt werden, nicht verwirklicht worden waren und zum Teil auch gar nicht zu verwirklichen sind. Das Bindestrichschema der organischen Strukturchemie ist bei ihnen nur mehr ein formales Schema, das es gestattet, die Wertigkeiten der Elemente aus der „Strukturformel" herauszulesen. Wegen des Fehlens wirklicher Strukturbestimmungen war die Aufstellung einer solchen Formel oft genug mit mehr oder weniger Willkür verbunden und dort, wo mehrwertige Atome vorkamen, auch nicht immer eindeutig vorzunehmen. Hat doch Kekulé selbst den Schwefel in der Schwefelsäure 2-wertig angenommen und die Frage diskutiert, ob die Schwefelsäure symmetrisch H—O—O—S—O—O—H oder unsymmetrisch, etwa H—S—O—O—O—O—H zu schreiben sei. Später fiel die Entscheidung über die Wertigkeit des Schwefels in der Schwefel-

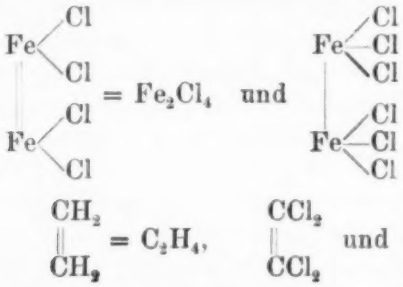
säure für die Zahl 6 auf Grund der Zusammensetzung des Schwefelsäureanhydrids $SO_3$, und die Schwefelsäure erhielt die Strukturformel $\begin{matrix} H-O \\ H-O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$. Die Wertigkeit eines Elements in seinen Sauerstoffverbindungen, wie hier des Schwefels in der Schwefelsäure, wurde dabei letzten Endes wieder auf stöchiometrischem Wege hergeleitet. Man bediente sich dabei der Oxydationsäquivalente solcher Verbindungen, die man in geeigneten Fällen recht bequem maßanalytisch erfassen kann. Bei reduzierend wirkenden Stoffen ist das gleiche aus den ermittelten Reduktionsäquivalenten möglich. Freilich gibt es auch Fälle, in denen ein eindeutiger Rückschluß auf die Wertigkeit aus den experimentell ermittelten Oxydations- und Reduktionsäquivalenten nicht möglich ist. So kann man beispielsweise aus dem Reduktionsvermögen des Natriumdithionits (Natriumhydrosulfits) $Na_2S_2O_4$ nichts über die Wertigkeit des in ihm enthaltenen Schwefels erfahren.

Das formale Prinzip, nach dem man bei sauerstoffhaltigen Säuren die Wertigkeit des in ihnen enthaltenen säurebildenden Elements erfährt die die Säure zur Verfügung stellen kann, ist nun einfach folgendes., Man denkt sich der Säure so viel Wasser entzogen, daß das Oxyd zurückbleibt, und berechnet dann aus der Zusammensetzung des Oxyds in der oben angegebenen Weise unter der Annahme 2-wertigen Sauerstoffs die Wertigkeit des Elements. Ist in der Säure eine ungerade Anzahl Wasserstoffatome enthalten, so muß man sich, da $H_2O$ 2 H-Atome enthält, das Wasser aus 2 Molekülen Säure fortgenommen denken. Meistens kommt man dabei zu vernünftigen Ergebnissen. Zuweilen sind sie jedoch absurd. So müßte der Schwefel in der stark reduzierenden dithionigen Säure $H_2S_2O_4 = S_2O_3 + H_2O$ 3-wertig sein. In der unterphosphorigen Säure folgt aus $2H_3PO_2 = P_2O + 3H_2O$ 1-wertiger Phosphor. Dessen Oxyd müßte P—O—P geschrieben werden. Es ist nun aber ganz unmöglich, eine Strukturformel $H_3PO_2$ mit 1-wertigem Phosphor und 2-wertigem Sauerstoff zu entwerfen. Solche Beispiele, die sich noch vermehren ließen, zeigen, daß die Wertigkeit eines Elements auf rein stöchiometrischem Wege nicht immer eindeutig zu ermitteln ist.

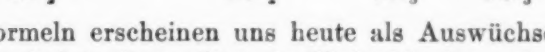
Ganz allgemein ergibt sich also, daß die Wertigkeit, die für ein Element auf stöchiometrischem Wege ermittelt wird, nicht immer sinnvoll zu einer Strukturformel in Beziehung gesetzt werden kann.

Daß stöchiometrische Wertigkeit und Strukturformel nicht ohne Zuhilfenahme von Vorstellungen in Beziehung zu setzen sind, die mit der Stöchiometrie nichts zu tun haben, geht aus der Art und Weise hervor, wie man bei der Aufstellung der Formeln für die Peroxyde, des Hydrazins und ähnlicher Verbindungen verfuhr. Hier half das aus der Chemie des Kohlenstoffs bekannte Prinzip der Verkettung gleichartiger Atome bei der Aufstellung der Strukturformel aus der Verlegenheit. Gleich-

zeitig ergab sich dadurch die Möglichkeit, beim Wasserstoffperoxyd die konstante Einwertigkeit des Wasserstoffs und die konstante Zweiwertigkeit des Sauerstoffs zu retten. Weiterhin konnte man das beim Wasserstoffperoxyd und Hydrazin bewährte Verfahren zur Rettung des Prinzips der konstanten Wertigkeit in Fällen benutzen, in denen die Willkür des Verfahrens, gleichwertige Atome aneinander zu ketten, direkt in die Augen sprang, z. B. den Chloriden des Eisens $FeCl_2$ und $FeCl_3$, die man beide mit 4-wertigem Eisen




analog




Solche Formeln erscheinen uns heute als Auswüchse der Strukturchemie. Seinerzeit hat aber selbst ein Kekulé, dem wir so klare Ausführungen über die Begriffe Äquivalent, Äquivalenz und Atomgewicht verdanken, der Lockung nicht widerstehen können, den Formalismus der Strukturlehre soweit wie möglich zu treiben. Obwohl die Art und Weise, wie Kekulé dabei verfuhr, ganz doktrinär ist, so ist es doch nicht lediglich der Wunsch, die Konsequenz der Lehre von der Atomverkettung und der Wertigkeit soweit wie möglich zu treiben, gewesen, der ihn dazu brachte. Es war vielmehr das Gefühl, daß das Gebäude der Strukturchemie so lange nicht auf festen Stützen ruhe, als der Begriff der Wertigkeit der Elemente oder, wie ihn Kekulé zuerst nannte, die Atomigkeit oder die Sättigungskapazität der Atome, ein schwankender sei. Und das war er für ihn, wenn man einem Elementaratom eine von Fall zu Fall wechselnde Sättigungskapazität zuschrieb. Nur wenn man eine einzige Zahl, wie die 4 beim Kohlenstoff, dafür angeben konnte, schien ihm der Wertigkeitsbegriff festzuliegen. Zu dieser Meinung mag ihn die damals vor erst ganz kurzer Zeit gewonnene Erkenntnis, daß von den verschiedenen möglichen Äquivalentgewichten nur ein einziges als Atomgewicht eine atom- und molekulartheoretische Bedeutung hat, gebracht haben: So wie von den verschiedenen Äquivalentgewichten nur eines dem Atom als Atomgewicht zukommt, so sollte von den verschieschiedenen stöchiometrischen Wertigkeiten nur eine einzige als wahre Sättigungskapazität in Betracht kommen[1]). Der Verwirrung, welche die

[1]) Vgl. dazu Kekulé: Über die Atomigkeit der Elemente. R. Anschütz u. A. Kekulé I, 227, II, 350. Dort hat im 3. Absatz Kekulé Atomgewicht und Atomigkeit als konstante unveränderliche Größen unmittelbar nebeneinandergestellt.

Schreibweise mit den Äquivalenten mit sich gebracht hatte, eben erst entronnen, wollte er nicht durch Annahme einer wechselnden Sättigungskapazität der Atome eine neue Verwirrung schaffen. Ausgesprochen hat Kekulé dies zwar nicht, doch mag es ein ihn und andere Anhänger der konstanten Wertigkeit vielleicht bewußt, vielleicht auch unbewußt leitender Gedanke gewesen sein.

Urteilen wir deswegen nicht zu hart über Kekulé und seine Zeitgenossen, wenn sie den strukturchemischen Formalismus zu weit getrieben haben. Hat doch bis in die neueste Zeit hinein, in nur wenig anderer Richtung, strukturchemischer Formalismus in der anorganischen Chemie oft genug noch Orgien gefeiert, die nur deswegen möglich waren, weil man sich nicht die Mühe nahm, darüber nachzudenken, was man mit einer Strukturformel sagen konnte und was nicht.

Daß das Prinzip der konstanten Wertigkeit nicht aufrechtzuerhalten war, wurde schließlich auch eifrigsten Verfechtern offenbar. Wäre es verwirklicht gewesen, so hätte man sich damit zunächst ebenso als mit einer gegebenen Tatsache abgefunden, wie mit dem Atomgewicht; ein Atom wäre dann eben charakterisiert gewesen durch sein Gewicht und seine Wertigkeit — zwei Zahlen, mit denen man rechnen konnte, ohne nach ihrer tieferen Begründung fragen zu müssen. Die Tatsache der wechselnden Wertigkeit zwang nun aber dazu, genauer über diese eben nicht konstante, sondern wechselnde Atomeigenschaft nachzudenken und nach Erscheinungen zu suchen, die den physikalischen Inhalt der Wertigkeit genannten Zahl offenbaren konnten.

Solche Erscheinungen waren schon lange bekannt, nur waren sie auf einem der organischen Chemie fremden Boden gewachsen. Der stöchiometrische Begriff der Äquivalenz war nicht nur durch chemische Tatsachen begründet, sondern auch durch elektrische, wie bereits Faraday 1834 erkannt hatte. Die Ladung, die im elektrischen Felde durch ein Grammatom eines Elements befördert wird, ist gleich 96500 Coulomb oder ein ganzzahliges Vielfaches davon. Die Zahlen, die hierbei als Faktoren von 96500 auftreten, sind identisch mit den stöchiometrisch auf chemischem Wege bestimmten Wertigkeiten.

Sobald man nun der Elektrizität eine atomistische Struktur zuschreibt, ergibt sich die Wertigkeit der Ionen als eine elektrische Eigenschaft, nämlich als Zahl der Elementarladungen, die ein Atom trägt. Da es positive und negative Ionen gibt, erscheinen hier 2 Arten von Wertigkeiten, nämlich positive und negative; die ursprüngliche Definition der Wertigkeit sieht eine solche Unterscheidung nicht vor.

Nach den heutigen Vorstellungen vom Bau der Atome und dem Wesen der Elektrizität bedeutet positive Wertigkeit ein Weniger, negative ein Mehr von Elektronen. Die Wertigkeit ist demnach gegeben durch die Zahl der abgegebenen bzw. aufgenommenen Valenzelektronen. Das Auftreten eines Atoms in einer oder in mehreren Wertigkeitsstufen ist bestimmt durch

sein Bestreben, eine bestimmte Anzahl oder mehrere bestimmte Zahlen von Elektronen abzugeben oder aufzunehmen.

Die Vorgänge der Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen hat man weiterhin mit den auf chemischem Wege ermittelten Oxydations- und Reduktionsäquivalenten durch eine erweiterte Fassung des Begriffs der Oxydation und Reduktion verknüpft. Die Abgabe von Elektronen wird als Oxydation der Aufnahme von Sauerstoff oder dem Verlust von Wasserstoff äquivalent gesetzt, die Aufnahme von Elektronen ist der Abgabe von Sauerstoff oder der Aufnahme von Wasserstoff äquivalent. Dieses Äquivalentsetzen ist so lange widerspruchsfrei durchführbar, solange man den Sauerstoff als elektronegatives, d. h. elektronenaufnehmendes und den Wasserstoff als elektropositives, d. h. elektronenabgebendes Element ansehen darf. Und zwar ist die Aufnahme von 1 Sauerstoffatom der Abgabe von 2 Elektronen äquivalent — der Sauerstoff ist zweiwertig negativ; der Wasserstoff entsprechend einwertig positiv.

Man hat sich gewöhnt, diese Äquivalentsetzung auch dann als zu Recht bestehend anzusehen, wenn sich eine Spaltung der Oxyde unter Bildung eines zweifach negativen Sauerstoffions nicht experimentell verwirklichen läßt, und entsprechend, wenn die Wasserstoffverbindungen nicht elektrolytisch dissoziieren.

Die Berechtigung dieser Annahme ergibt sich in vielen Fällen aus den Untersuchungen über die Dipolnatur der betreffenden Stoffe. In Oxyden erscheint der Sauerstoff als das negative Ende des Dipols; die Elektronen sind also zu ihm hinübergezogen, auch dann, wenn eine Spaltung in Ionen beim Lösen oder Schmelzen nicht erfolgt. Entsprechend ist — im allgemeinen — der Wasserstoff das positive Ende des Dipols. Auch dann, wenn die Polarität einer Bindung nicht unmittelbar experimentell bestimmt werden kann, nimmt man für sie diesen Sinn an, also

$R^+-{}^-O$ für Oxyde, $H^+-{}^-X$ für Wasserstoffverbindungen.

Bei dieser Auffassung ist nicht zu erwarten, daß die Wertigkeit eines Elements gegenüber Sauerstoff und Wasserstoff immer dieselbe ist. In seinen Sauerstoffverbindungen erscheint das Element als der elektropositive, in seinen Wasser-

stoffverbindungen als der elektronegative Bestandteil. Die Erfahrung zeigt zunächst, daß sich bei den Elementen der 5.—7. Gruppe des periodischen Systems die Wertigkeit gegenüber Wasserstoff und die maximale Wertigkeit gegenüber Sauerstoff sich gegenseitig zu 8 ergänzen.

Eine Erklärung dafür ergibt sich — ebenso wie eine Lösung für das Wertigkeitsproblem überhaupt — aus dem Atombau. Die betreffenden Elemente sind bestrebt, in ihrer äußersten Elektronenschale 8 Elektronen zu haben. Das kann einmal dadurch erreicht werden, daß sie ihre unvollständige Schale auffüllen, indem sie sich mit so viel Wasserstoffatomen, von denen jedes ein Elektron beisteuert, verbinden, als der äußersten Schale an 8 Elektronen fehlt. Oder aber sie lassen ihre sämtlichen Elektronen der äußersten Schale, die Valenzelektronen, zum Sauerstoff hinüberziehen. Die maximale Wertigkeit gegenüber Sauerstoff, oder noch eindeutiger, die maximale Wertigkeit gegenüber dem einwertigen elektronegativen Fluor entspricht der Zahl der Valenzelektronen. Wenn niedrigere Wertigkeiten gegenüber Sauerstoff oder die Halogenen vorkommen, betätigen sich nicht alle Valenzelektronen.

Der Wertigkeitsbegriff erscheint hiermit auf die Valenzelektronen und die Art ihrer Betätigung zurückgeführt. Die Betätigung dieser Valenzelektronen läßt sich aber nicht immer auf ein so einfaches Schema bringen, wie es oben geschehen ist. Ohne weiteres ist es bei denjenigen Verbindungen klar, die aus Ionen aufgebaut sind oder eindeutig in Ionen zerfallen. Daß die hierbei notwendige Unterscheidung von positiver und negativer Wertigkeit bei Verbindungen, aus denen Ionen nicht ohne weiteres erhalten werden können, nicht immer so konsequent durchführbar ist, wie es nach den oben angeführten Beispielen der Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen scheinen könnte, zeigt sich, wenn man im periodischen System von rechts nach der Mitte hin zu geht. Dabei kommt man auf das Problem der Wertigkeit in den organischen Verbindungen, von denen es seinen Ausgang genommen hatte, zurück, denn der Kohlenstoff steht in der mittleren, der 4. Gruppe des periodischen Systems.

Wenn man die oben gegebene Betrachtungsweise konsequent durchführt, so kommt für den Kohlenstoff im $CCl_4$ die positive Wertigkeit 4, im $CH_4$ die negative Wertigkeit 4 heraus. Hin-

sichtlich der Polarität der C–Cl-Bindung kann auf Grund von Dipolmessungen an organischen Halogeniden kein Zweifel bestehen. Wohl aber kann man sich fragen, ob die Auffassung $C^{-}-{}^{+}H$ berechtigt ist. Denn wenn man über den Kohlenstoff hinaus weiter nach links im periodischen System fortschreitet, gelangt man schließlich zum Lithiumhydrid LiH, in dem der Wasserstoff zweifellos der elektronegative Bestandteil ist. Und vollends verliert die Polarität der Bindung einen Sinn, wenn der Kohlenstoff mit seinesgleichen verbunden ist.

Die Bindung wird durch 2 Elektronen besorgt, die in gleicher Weise beiden Kohlenstoffatomen zugehören.

Dem Begriff der Äquivalenz, auf den der Begriff der Wertigkeit zurückgeht, ist die Gegensätzlichkeit, wie sie in der positiven und negativen Wertigkeit hervortritt, fremd[1]). Man spricht voneinander äquivalenten Säuren und Basen und versteht unter den Äquivalentgewichtszahlen sowohl äquivalente Mengen verschiedener Säuren, die gleichviel ionisierbaren Wasserstoff enthalten, wie eine bestimmte Menge einer Säure, die einer bestimmten Menge Base äquivalent ist. Also sowohl die gegenseitige Vertretbarkeit der Säuren wie die gegenseitige Kompensation von Säure und Base bei der Neutralisation wird darunter verstanden, bei der sich der elektropositive Wasserstoff und das elektronegative Hydroxyl zu elektrisch neutralem Wasser verbinden.

Äquivalent ist das, was gleiche Wertigkeiten hat — ist die Wertigkeit gleicher Art (von gleichem Vorzeichen), so können sich die Elemente bzw. Ionen gegenseitig vertreten; ist sie verschiedener Art (von entgegengesetztem Vorzeichen) so können sich die Elemente bzw. Ionen im äquivalenten Mengenverhältnis zu einer Verbindung vereinigen.

---

[1]) Bei der Einführung des Ausdrucks Äquivalent, die Wollaston 1814 vorgenommen hat, ist entgegen dem etymologischen Sinn des Wortes aequivalens diese Gegensätzlichkeit von vornherein absichtlich nicht berücksichtigt worden. Seitdem bezeichnet man nicht nur 36,5 g HCl, 49,04 g $H_2SO_4$, 63,0 g $HNO_3$ als einander äquivalent, sondern auch 36,5 g HCl und 40,0 g NaOH, 63,0 g $HNO_3$ und 56,1 g KOH usw. Kekulé hat diese Definition später als eine zu Begriffsverwirrungen führende Festlegung des Begriffes Äquivalenz bezeichnet. Damit hat er aber nur insofern recht, als daraufhin die Begriffe Äquivalent und Atomgewicht nicht immer auseinandergehalten wurden.

Bei der Vereinigung können Elektronen von einem Element zum anderen vollständig übergehen, dann hat man eine heteropolare Verbindung, z. B. NaCl. Erfolgt ein solcher Übergang nicht, so bleibt ein Elektronenpaar (oder auch mehrere Elektronenpaare) gemeinsam.

Dabei kann das Elektronenpaar mehr oder weniger stark zu dem einen der beiden Elemente hinübergezogen sein; dann liegt eine polare Bindung vor, und man kann in der Verbindung das eine Element als positiv, das andere als negativ bezeichnen und somit genau wie bei den Elementen in einer heteropolaren Verbindung von einer positiven Wertigkeit des einen und einer negativen des anderen sprechen. Verteilt sich aber das Elektronenpaar gleichmäßig zwischen den sich bindenden Elementen, so verliert zwar der Begriff der positiven und negativen Wertigkeit seinen Sinn, aber nicht der Begriff der Äquivalenz: Ein einwertiges Element oder Radikal kann ein anderes einwertiges vertreten. Diese Vertretung im Molekülverbande kann auch dann statthaben, wenn in anderen Verbindungen das eine Element ausgesprochen elektropositiv, das andere ausgesprochen elektronegativ ist, wie H und Cl in organischen Verbindungen.

In solchen Verbindungen können sowohl Elemente und Gruppen, die sonst eine Wertigkeit verschiedener Art besitzen, sich gegenseitig vertreten, wie Elemente und Gruppen, die eine Wertigkeit gleicher Art besitzen, sich in äquivalenten Mengen vereinigen.

Führt man nunmehr wieder die Wertigkeit auf die Valenzelektronen zurück, so kann man sagen:

Gleichwertig oder äquivalent ist, was bei der Bildung von Verbindungen die gleiche Anzahl von Valenzelektronen abgibt, oder aufnimmt, oder zur Bildung einer elektroneutralen Verbindung für die Bindung zur Verfügung stellt.

Die Wertigkeit eines Elements in einer Verbindung ist also gleich der Zahl der Valenzelektronen, die es abgibt (+-Wertigkeit) oder aufnimmt (−-Wertigkeit) oder zur Bindung eines elektroneutralen Atoms oder einer ebensolchen Gruppe zur Verfügung stellt. Inwieweit dabei die Elektronen von einem zum anderen Atom hinübergezogen werden, ist für die die Wertigkeit ausdrückende Zahl belanglos.

Darauf, daß ein elektroneutrales Atom gebunden wird, muß allerdings besonders hingewiesen werden: Die Äquivalenzbeziehungen sind stets nur zwischen elektroneutralen Atomen und Molekülen aufzustellen. Beispielsweise ändert sich die 3-Wertigkeit des Stickstoffs bei der Reaktion $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ nicht, wenn an das $NH_3$ noch ein H-Ion unter Bildung von $NH_4^+$ herantritt, obwohl in dem Ion $NH_4^+$ der Stickstoff zur Bindung der 4 H alle seine 5 Valenzelektronen zur Verfügung stellt. Ebensowenig ändert sich etwa die 3-Wertigkeit des Bors beim Übergang von $BF_3$ in $BF_4'$ durch Anlagerung von F'. Das kann man daran erkennen, daß die Oxydationsstufen des N und B dabei unverändert bleiben. Um $NH_4Cl$ und $NH_3$ zu oxydieren, sind gleich viel Oxydationsäquivalente erforderlich. Allgemein gilt die Regel: Treten zwei Verbindungen 1. Ordnung zu einer Verbindung höherer Ordnung zusammen, so ändert sich die Wertigkeit der Elemente nicht.

Aus der Zusammensetzung und aus dem chemischen Verhalten einer Verbindung läßt sich nun aber nicht immer eindeutig ableiten, wieviel Valenzelektronen die darin enthaltenen Elemente zur Herstellung chemischer Bindungen betätigen. Es läßt sich nicht immer ohne weiteres aus Oxydations- und Reduktionsäquivalenten die Wertigkeit eines Elements in dem oben definierten Sinne ermitteln. Welcher Art die Schwierigkeiten sind, die hier auftreten, zeigt sich schon am Beispiel des Wasserstoffsuperoxyds. Ein Atom Sauerstoff ist nötig, um Wasser zu Wasserstoffperoxyd zu oxydieren, zwei Atome Wasserstoff sind umgekehrt erforderlich, um Wasserstoffperoxyd zu Wasser zu reduzieren; man könnte daraus schließen, daß das im Wasser enthaltene Sauerstoffatom im Wasserstoffperoxyd vierwertig geworden ist. Eine entsprechende Formel $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O\!=\!O$ ist auch in Vorschlag gebracht worden. Aber mit gleichem Rechte müßte man bei der Oxydation von $CH_4$ zu Methanol $CH_4O$ auf eine Zunahme der Wertigkeit des C von 4 auf 6 schließen, oder bei der Oxydation von $NH_3$ zu Hydroxylamin $NH_3O$ auf eine Änderung der Wertigkeit des N auf von 3 auf 5. Zur Vermeidung solcher Fehlschlüsse müssen besondere Versuche über die Bindungsart des bei der Oxydation in die Verbindung ein-

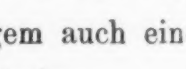
getretenen Sauerstoffatoms Aufschluß geben. Wenn sich der eintretende Sauerstoff gleichzeitig an ein Wasserstoffatom der oxydierten Verbindung kettet, also eine OH-Gruppe entsteht, ändert sich an der Wertigkeit des nach der Oxydation die OH-Gruppe tragenden Elements beim Oxydationsvorgang nichts. Die einwertige OH-Gruppe ist an Stelle des einwertigen Wasserstoffs getreten. Hatte vorher der Wasserstoff ein Elektron zur Bindung zur Verfügung gestellt, so tut jetzt das gleiche die OH-Gruppe. Von den 7 Elektronen der letzteren dient eines zur Herstellung der chemischen Bindung O–OH bzw. C–OH bzw. N–OH. Die OH-Gruppe ist dem Wasserstoffatom „äquivalent", da dieses ebenfalls nur ein Elektron zur Bindung beisteuert.

Nicht immer läßt sich aus dem chemischen Verhalten die Bildung einer Hydroxylgruppe durch das Experiment nachweisen. Auch muß damit gerechnet werden, daß bei den chemischen Reaktionen, die zum Nachweis der OH-Gruppe dienen sollen, Bindungsverschiebungen eintreten.

So scheint z. B. bei der phosphorigen Säure deren glatte Bildung aus $PCl_3$ bei der Hydrolyse im Verein mit der allbekannten Tatsache, daß Hydrolyse nicht mit Oxydation oder Reduktion verbunden ist, die Formel $P(OH)_3$ und die Dreiwertigkeit des Phosphors zu beweisen. Auch das Reduktions- bzw. Oxydationsvermögen der phosphorigen Säure steht damit im Einklang, da 1 O nötig ist, um sie zu $P_2O_5$ zu oxydieren oder 6 H nötig sind, um sie zu $PH_3$ zu reduzieren.

Die Wertigkeit 3 für den Phosphor leitet sich auch rein formal bei $P(OH)_3$ dadurch her, daß man sich $P(OH)_3$ Wasser bis zur Bildung des Oxyds $P_2O_3$ entzogen denkt. Macht man das gleiche bei der unterphosphorigen Säure $2H_3PO_2 - 3H_2O$, so folgt für den Phosphor daraus die Wertigkeit 1 (vgl. oben).

Mit einwertigem P kann man aber, auch wenn man soviel H wie möglich an den O kettet, eine Verbindung $H_3PO_2$ nicht formulieren. Es bleibt also nur übrig eine höhere Wertigkeit, d. h. die Beteiligung von mehr als 1 Valenzelektron des P, für den Phosphor in $H_3PO_2$ anzunehmen. Die Unzulänglichkeit der formalen Ableitung der Wertigkeit bei Verbindungen, die gleichzeitig H und O enthalten, tritt damit klar zutage. Man kann schreiben $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!P\!-\!H$ mit dreiwertigem und $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}$

mit fünfwertigem Phosphor. Man muß dabei eben ein oder 2 H am P gebunden annehmen. Sobald man das aber tut, wird für die phosphorige Säure neben der Formel $P(OH)_3$ mit dreiwertigem auch eine Formel  mit fünfwertigem P diskutierbar.

Der Grund, weshalb hier und in ähnlich gelagerten Fällen die Ermittlung der Wertigkeit mit Hilfe von Oxydations- und Reduktionsversuchen versagt, ist darin zu suchen, daß der Wasserstoff bei der Reduktion nicht immer nur an den Sauerstoff geht, sondern auch an den P und an andere Elemente, z. B. N treten kann.

Ist es aber auf irgendeine Weise möglich, die Konstitution einer Verbindung wie $H_3PO_2$ festzulegen, so folgen aus dem Strukturbild die Wertigkeiten der in ihr enthaltenen Elemente; man kann daraus ablesen, wieviel Valenzelektronen es zur Verfügung stellt. Durch stöchiometrische Oxydations- und Reduktionsbetrachtungen kann man aber diese aus dem eben angegebenen Grunde nicht ermitteln.

Eine Aufteilung der Wertigkeiten in positive und negative führt bei Verbindungen wie $H_3PO_2$ ebenso wie bei den Kohlenstoffverbindungen, etwa $H_2CO$, zu unlösbaren Widersprüchen. Oder man muß je nach Belieben den an das Element gebundenen Wasserstoff bald als einwertig positiv, bald als einwertig negativ ansehen.

Auf eine konsequente Durchführung des Wertigkeitsbegriffes muß man also in solchen Fällen verzichten.

Die Erkenntnis, daß ein Begriff, der sich wie die Wertigkeit als so leistungsfähig in der Wissenschaft erwiesen hat, nicht bis in die letzten Konsequenzen hinein verfolgt werden kann, vielmehr in seiner Anwendbarkeit beschränkt ist, ist mit einem Gefühl der Enttäuschung verbunden. Es bleibt ein unbefriedigendes Gefühl zumal für denjenigen, der die Aufstellung klarer, bis in ihre letzten Konsequenzen hinein verfolgbarer Begriffe als integrierenden Bestandteil einer Wissenschaft ansieht. Zumal für Forscher, die sich mit Vorliebe des deduktiven Verfahrens bedienen, stehen klare Begriffe an der Spitze ihrer Betrachtungen. Es kann daher nicht verwundern, wenn Versuche gemacht worden sind, die dahin gehen, den Wertigkeits-

begriff zweckmäßig abzuändern, oder ihn überhaupt aufzugeben und andere Begriffe an seine Stelle zu setzen.

Gerade in neuester Zeit sind Versuche in dieser Richtung unternommen worden, die teilweise auf F. Arndt zurückgehen, von B. Eistert ausgebaut, von E. Müller übernommen und schließlich von G. Schwarzenbach zur Grundlage eines chemischen Systems gemacht worden sind.

In folgendem soll geprüft werden, inwieweit die neuen Begriffsvorstellungen geeignet sind, den klassischen Wertigkeitsbegriff zu verdrängen, und nachgewiesen werden, wie weit ihre Leistungsfähigkeit geht.

Die Wertigkeit wird neuerdings ohne Rücksicht auf die historische Entwicklung des Begriffes von B. Eistert[1]) und E. Müller[2]) als der Ladungszustand eines Atoms definiert. Der Begriff Ladungszustand ist nur dann eindeutig und klar, wenn es sich um Atome in Verbindungen handelt, die ionisierbar sind, und wenn die Ladung tragenden Atome als Ionen im elektrischen Felde wandern. Für alle anderen Fälle ist der Begriff Ladungszustand nicht scharf umrissen und muß daher noch besonders erklärt werden.

Das Bedürfnis nach einer Erweiterung des Anwendungsbereiches des Begriffes Wertigkeit in dieser Form liegt nach G. Schwarzenbach[3]) deshalb vor, weil im allgemeinen eine Elektronenpaarbindung polar ist und man häufig kein Mittel hat, um zwischen einer solchen und einer Ionenbindung zu unterscheiden. Deshalb hat zuerst F. Arndt[4]) den Wertigkeitsbegriff auf „kryptoionische" Verbindungen übertragen, in denen die Polarität der einzelnen Bindungen sicher feststeht; er dachte sich diese in dem Sinne ionisiert, daß das positive Ende des Dipols als Kation, das negative als Anion erscheint. Demnach ist im Wasser der Wasserstoff einwertig positiv, der Sauerstoff zweiwertig negativ $H\diagup\!\!\diagdown O\diagup\!\!\diagdown H = 2\,H^+ + O^{--}$. Schwarzenbach[3]) führt eine solche schematische Zerlegung

[1]) B. Eistert, Tautomerie u. Mesomerie S. 21.

[2]) E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie S. 7 Anm. 3.

[3]) G. Schwarzenbach, Allg. u. anorg. Chem. S. 82.

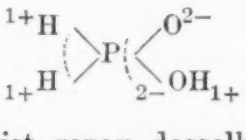
[4]) Vgl. B. Eistert, a. a. O.

„auf dem Papier aus Gründen der Systematik“ nun ganz allgemein nach folgendem Prinzip durch.

Kennt man die Strukturformel einer Verbindung, so denkt man sich die Verbindung so in Einzelionen zerlegt, daß die weniger metallischen Atome zu negativen Ionen werden. Was dann an Ladung an den elementaren Ionen hängen bleibt, ist die Wertigkeit des betreffenden Elements.

(Halogene, Cyan sind dabei stets —I-wertig; O,S —II-wertig; N,P —III-wertig; C —IV-wertig; H +I-wertig).

Um gleich ein kompliziertes Beispiel zu geben, berechnet sich so aus der Formel der unterphosphorigen Säure $H_3PO_2$ die Wertigkeit des Phosphors zu +I; sie wird kompensiert durch —I, da das Molekül $H_3PO_2$ ungeladen ist.




$(3^+ + 4^- = -I)$
von 3 H von 2 O

Das Ergebnis ist genau dasselbe, das man ohne Kenntnis der Strukturformel erhält, wenn man sich eine sauerstoffhaltige Säureformel durch Entzug von Wasser auf ihr Oxyd zurückgeführt denkt:

$$2\,H_3PO_2 = P_2O + 3\,H_2O \text{ (s. oben)}.$$

Diese Wertigkeit hat insofern praktische Bedeutung, als sie für Oxydations- und Reduktionsreaktionen angibt, wieviel Oxydationsäquivalente eine Verbindung zur Verfügung stellt.

Man kann ohne Kenntnis irgendwelcher Strukturformeln auch für Atome in nicht oder nur teilweise sauerstoffhaltigen Komplexen die Wertigkeit berechnen, indem man sich in der komplexen Säure den Wasserstoff mit dem komplexbildenden Element oder Radikal als Wasserstoffverbindung ausgetreten denkt, z. B. bei

$$H_2[PtCl_6] = 2\,HCl + PtCl_4 \quad \text{oder} \quad H_4[Fe(CN)_6] = 4\,HCN + Fe(CN)_2$$

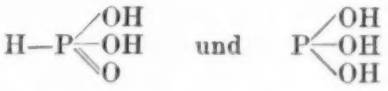
und dann die Wertigkeit des Zentralatoms aus der Zusammensetzung der binären Verbindung ohne weiteres abliest.

Für die Ableitung der Wertigkeit ist also die Kenntnis der Strukturformel nicht erforderlich. Daher braucht auch von vornherein kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Wertigkeit und Strukturformel vorhanden zu sein; tatsächlich besteht ein

solcher auch nicht. Beispielsweise folgt aus der Bruttoformel der phosphorigen Säure $H_3PO_3$ nach dem Schema

$$2\,H_3PO_3 - 3\,H_2O = P_2O_3$$

die Wertigkeit +III für den Phosphor; die gleiche Wertigkeit läßt sich nach dem Schema von Schwarzenbach aus den beiden Formeln




herleiten.

Bei der formalen Ableitung der Wertigkeit nach Schwarzenbach berührt es eigentümlich, daß ein Element in einer Verbindung unter Umständen gleichzeitig positive und negative Wertigkeit betätigen kann, so der Phosphor in der unterphosphorigen Säure 3 positive Wertigkeiten gegenüber dem Sauerstoff und 2 negative gegenüber dem Wasserstoff. Die konsequente Durchführung dieses Gedankens führt zu Folgerungen, die erkennen lassen, wie schematisch diese Betrachtungsweise ist; so ergibt sich beispielsweise, daß im Methylenchlorid $CH_2Cl_2$ der Kohlenstoff gleichzeitig zwei positive und zwei negative Wertigkeiten betätigt, sein Ladungszustand und damit seine Wertigkeit = 0 ist.

Daß das Schema der Ableitung der Wertigkeiten aus den Substanzformeln nicht immer anwendbar ist, gibt auch Schwarzenbach zu. Sobald unpolare Bindungen vorkommen, ist es zu revidieren. Als Beispiel führt Schwarzenbach die Peroxyde an. In diesen ist nach ihm der Sauerstoff —I-wertig, da die O–O-Bindung als unpolar bei der Berechnung auszuscheiden hat.

In diesen und ähnlich gelagerten Fällen führt aber die Berechnung der Wertigkeit zu Zahlen, die weder eine praktische noch eine theoretische Bedeutung haben. Danach würde nämlich in der Reihe $NH_3$, $H_2N–NH_2$, $H_2N–OH$ der Stickstoff der Reihe nach —III-, —II- und —I-wertig sein. D. h. die Wertigkeit als nach einem formalen Schema auszurechnender Ladungszustand kann hier alle möglichen Werte annehmen. Genau so kommt man bei den Kohlenstoffverbindungen in die Enge.

Deshalb hält es Schwarzenbach auch für unzweckmäßig bei den Kohlenstoffverbindungen die Wertigkeit des Atoms abzuleiten. (Dann darf man aber auch die Ableitung nicht

beim peroxydischen Sauerstoff durchführen und diesen als –I-wertig bezeichnen!).

An die Stelle der Wertigkeit soll daher bei unpolaren und wenig polaren Verbindungen der Begriff der Bindigkeit treten.

Die Bindigkeit wird von Eistert[1]) als die Anzahl der zwischen zwei Atomen anteiligen Elektronenpaare definiert. Schwarzenbach[2]) definiert sie etwas umständlicher, aber im Grunde genommen in genau demselben Sinne. E. Müller[3]) setzt beim Kohlenstoff einfach Bindigkeit statt des früheren Ausdrucks Wertigkeit, ohne sie im einzelnen zu definieren.

Die Definition erscheint klar und eindeutig. Was folgt daraus für die einzelnen Elemente, wenn wir verschiedene ihrer Verbindungen betrachten?

Der Kohlenstoff bekommt in den organischen Verbindungen der aliphatischen und alicyclischen Reihe die konstante Bindigkeit 4, genau so wie er früher durchweg als 4-wertig bezeichnet wurde.

Der Stickstoff ist 3-bindig im Ammoniak und in den Aminen, 4-bindig im Ammonium und in den Aminoxyden. Der Sauerstoff ist 2-bindig in den Alkoholen und in den Carbonylverbindungen, 1-bindig in den Aminoxyden, im Sulfation und in anderen sauerstoffhaltigen Anionen, 3-bindig in den Oxoniumverbindungen.

Der Schwefel ist 6-bindig im $SF_6$, 4-bindig in der Schwefelsäure und in den Sulfonen, 3-bindig in den Sulfoxyden und im Schwefeltrioxyd, 2-bindig in Schwefelwasserstoff; im Thiosulfat ist ein S-Atom, das zentrale, 4-bindig, das andere 1-bindig. Der Phosphor ist 3-bindig in $PH_3$ und $PCl_3$, 4-bindig in $POCl_3$ und Phosphinoxyden, aber auch in der unterphosphorigen Säure und der phosphorigen Säure, 5-bindig in $PCl_5$ und $PF_5$.

Die Bindigkeit eines Elements ist mithin häufig eine sehr variable Zahl; sie ist stärkeren Schwankungen unterworfen als die Wertigkeit, wie sie in der klassischen organischen Chemie vorkommt, und gehorcht auch nicht so einfachen Gesetzmäßigkeiten: Beim S kommen nur die geraden Wertigkeiten 2, 4, 6 vor; die Wertigkeiten beim N und P 3 und 5, ergänzen sich

---

[1]) A. a. O. S. 21. [2]) A. a. O. S. 72. [3]) A. a. O. S. 7, Anm. 3.

zu 8, O ist stets 2-wertig. Überdies ist bei gleicher Bindigkeit die Bindungsart oft ganz verschieden, z. B. sind in den Aminoxyden 3 Bindungen des N einfache Bindungen, eine ist halbpolar, in den Ammoniumverbindungen sind alle 4 Bindungen einfach. Eine Ableitung von Formeln auf Grund bestimmter, für die Elemente geltender Bindigkeiten ist also nicht möglich; man kann nur umgekehrt die Bindigkeit aus der Formel herauslesen. Aber auch dies ist nicht immer möglich. Abgesehen von Fällen wie CO, NO, $N_2O$, in denen auch der klassische Begriff der Wertigkeit nicht anzubringen ist, wird der Begriff der Bindigkeit sehr häufig dort unscharf, wo Mesomerie eine Rolle spielt. Im Benzol könnte man sich zwar schließlich damit begnügen, daß der Kohlenstoff 3-bindig ist, indem man die 6 $\pi$-Elektronen bei der Bindigkeit einfach nicht mitzählt. Aber bereits die Frage, welche Bindigkeit im Schwefeldioxyd dem Schwefel zukommt, läßt sich nicht beantworten. Nur für die Grenzformeln lassen sich zwar die Bindigkeiten angeben, sie fallen aber für die verschiedenen Grenzformeln verschieden aus. In der von Schwarzenbach[1]) gegebenen Elektronenformel $\ddot{\underset{..}{O}}\vdots S:\ddot{\underset{..}{O}}:$ oder $O{=}S{\rightarrow}O$ ist der Schwefel 3-bindig. In der Grenzformel mit 2 Doppelbindungen $O{=}S{=}O$ ist er 4-bindig. In der Grenzformel mit $:\ddot{\underset{..}{O}}:S:\ddot{\underset{..}{O}}:$ oder $O{\leftarrow}S{\rightarrow}O$ ist er 2-bindig. Weiter läßt sich die 4-Bindigkeit des Kohlenstoffs im Carbonation nicht aus einer Formel herleiten, in der sämtliche 3 Sauerstoffatome gleichartig gebunden sind. Für die Nitrogruppe ergibt sich aus der Formel $R{-}N\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$ für den Stickstoff 4-Bindigkeit; in Wirklichkeit sind aber beide Sauerstoffatome gleichberechtigt, entsprechend der Mesomerie zwischen den Grenzformeln

$$R{-}N\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \searrow O\end{smallmatrix} \longleftrightarrow R{-}N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix} \longleftrightarrow R{-}N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$$

Eine Bindigkeit des Stickstoffs, die angibt, wieviel Elektronenpaare am N anteilig sind, läßt sich also nicht angeben. Sie hat nur für die Grenzformeln einen Sinn.

Der Anwendungsbereich des Begriffs Bindigkeit ist also beschränkt. Es steht damit nicht anders als mit dem klassi-

[1]) A. a. O. S. 219.

schen Wertigkeitsbegriff und dem Begriff der Wertigkeit, wie er von Eistert, Müller und Schwarzenbach definiert wird. Ein universell anwendbarer Begriff ist mit der Einführung der Bindigkeit nicht geschaffen.

Die Bindigkeit wird stets aus einer fertigen Strukturformel herausgelesen. Es ist, wenn man von Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen absieht, nicht möglich, wegen der wechselnden Bindigkeit der übrigen Elemente umgekehrt Strukturformeln aus den für die einzelnen Elemente giltigen Bindigkeiten abzuleiten, es sei denn, daß man zusätzlich spezielle Anweisungen gibt, in welchen Fällen die verschiedenen für Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel usw. festgestellten Bindigkeiten Geltung haben sollen.

Demgegenüber muß man feststellen, daß man mit Hilfe des klassischen Wertigkeitsbegriffs die Strukturformeln der organischen Verbindungen auf Grund ganz einfacher Prinzipien, die jeder Anfänger anwenden kann, hat ableiten können. Zwar bereitet auch hier der Wechsel der Wertigkeit einige Schwierigkeiten, die aber leicht zu überwinden sind. Man braucht nämlich nur auf die anorganischen Verbindungen zurückzugehen, von denen die organischen Verbindungen sich ableiten.

So erscheint der Stickstoff in den vom Ammoniak und in den von der salpetrigen Säure ableitenden Verbindungen 3-wertig, in den von der Salpetersäure sich ableitenden 5-wertig. Der Schwefel ist 2-wertig in den Verbindungen, die sich von Schwefelwasserstoff ableiten, 4-wertig in den von $SO_2$ bzw. der schwefligen Säure sich ableitenden, 6-wertig in den von der Schwefelsäure sich ableitenden. Die Analogien in den Oxydationsvorgängen

$$H_2S \longrightarrow \begin{cases} SO_2 \\ H_2SO_3 \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} SO_3 \\ H_2SO_4 \end{cases}$$

$$CH_3HS \longrightarrow CH_3SO_2H \longrightarrow CH_3SO_3H$$

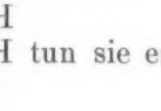
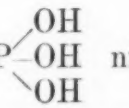
$$(CH_3)_2S \longrightarrow (CH_3)_2SO \longrightarrow (CH_3)_2SO_2$$

sind schon dem Anfänger verständlich zu machen. Verfährt man in dieser Weise, so wird man sich nur in den seltensten Fällen in der Anordnung der Atome irren.

Was dabei nicht richtig herauskommt, ist die Verteilung der Elektronen, wenn man die Bindestriche

der klassischen Formeln, die zur Veranschaulichung und zum Abzählen der Wertigkeiten dienen, einfach mit Elektronenpaaren identifiziert. Man kann aber, nachdem man einmal eine klassische Formel aufgestellt hat, diese leicht in die Sprache der Elektronentheorie übersetzen, indem man sie revidiert: Die Elektronen müssen so verteilt werden, daß für jedes Atom die Oktettregel erfüllt ist. Auch bei dieser Revision wird man sich in den seltensten Fällen irren.

Falls Mesomerie vorliegt, erhält man so Grenzformeln. Zu diesen können unter Umständen noch weitere Grenzformeln hinzutreten, bei denen die Oktettregel nicht erfüllt ist, indem die Zahl 8 für einzelne Atome unterschritten, aber niemals überschritten wird.

Keiner der drei Begriffe: Wertigkeit im klassischen Sinne, Wertigkeit im Sinne der neuen Definition von Eistert, Müller und Schwarzenbach, und Bindigkeit läßt sich als ein allgemeiner Begriff konsequent anwenden, selbst wenn man von Sonderfällen CO, NO und ähnlichen absieht. Für bestimmte Gebiete sind alle diese Begriffe scharf umrissen, die Definitionen eindeutig. Aber man darf über diese Gebiete nicht hinausgehen. Sonst verwickelt man sich entweder in Widersprüche, oder man weiß mit den Definitionen nichts mehr anzufangen. Man bereitet sich selber unnötige Schwierigkeiten und erschöpft sich in schematischen Spitzfindigkeiten, wenn man mit Gewalt die Unzulänglichkeiten der Begriffsbildung beseitigen will. Die Ursache dieser Unzulänglichkeiten ist letzten Endes in folgendem zu suchen. Die Zahl der Valenzelektronen bestimmt zwar die Verbindungsmöglichkeiten der Atome, aber selbst, wenn man an der Regel festhält, daß eine Bindung durch paarweises Zusammenwirken von Elektronen zustande kommt, ist dadurch die Strukturformel nicht eindeutig festgelegt. Der Grund dafür ist einmal, daß sich nicht alle Valenzelektronen zu betätigen brauchen (in einer Formel  tun sie es beim P, in  nicht), und daß verschiedene Bindungsarten schon bei der Bindung durch ein Elektronenpaar mög-

lich sind, nämlich die homöopolare einfache Bindung und die halbpolare Bindung.

Diskussionen über die Durchführung eines „Valenzschemas", wie die Anwendung irgendeines der drei obengenannten Begriffe genannt werden möge, müssen daher unfruchtbar bleiben. Anregungen für die experimentelle Forschung ergaben sich nicht daraus. Wenn man sich auf den modernen Standpunkt bei der Untersuchung der chemischen Bindung stellt, so fließen solche Anregungen aus der konkreten Frage nach der Beteiligung der Valenzelektronen an den chemischen Bindungen, die unabhängig davon ist, in welches unzulängliche Schema man sie hineinzupressen sich bemüht.

(Mitteilung Nr. 37 von der Kautschuk-Stiftung, Delft)

# Wie der Schwefel im vulkanisierten Gummi gebunden ist

Von **G. J. van Amerongen** und **R. Houwink**

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 18. November 1942)

**Zusammenfassung**

Mit Hilfe von Molekülmodellen nach Stuart wird gezeigt, daß bei Schwefelbindung an Kautschuk von den intramolekularen Bindungen aus der Abb. 3 nur die Nummern 1 und 4 bestehen können und von den intermolekularen Bindungen nur die Nummern 6, 7, 10 und 11 oder deren Variationen. Es wird weiter ein Reaktionsschema zur Erklärung der Bildung von intra- und intermolekularen Bindungen aus dem Kautschukmercaptan Nr. 1, wobei die Verbindungen 4 bzw. 10 entstehen mögen, geprüft.

## 1. Einleitung

Es ist noch wenig mit Sicherheit darüber bekannt, wie sich der Schwefel beim Vulkanisieren an den Kautschuk bindet. Es ist die Absicht dieser Arbeit, um mit Hilfe von Molekülmodellen nach Stuart zu prüfen, welche chemische Reaktionen, die zur Erklärung der Vulkanisation bis jetzt vorgeschlagen wurden, in Wirklichkeit auftreten können.

## 2. Der Reaktionsmechanismus zwischen Kautschuk und Schwefel

Im Grund kann man zwei Möglichkeiten der Schwefelbindung an Kautschuk unterscheiden[1a]), je nachdem dabei auftritt:

*α*) Die Bildung einer intermolekularen Schwefelbrücke zwischen den Kautschukketten, was also zur Vernetzung führt.

β) Eine intramolekulare Schwefelbindung an den einzelnen Kautschukketten.

Überdies soll bei der Vulkanisation noch eine dritte Möglichkeit offen gehalten werden, bei welcher der Schwefel selbst nicht an den Kautschuk gebunden wird, aber wobei unter Einfluß des Schwefels oder des Beschleunigers eine Cyclisation oder Polymerisation der Kautschukketten auftreten kann, z. B. nach einer der Möglichkeiten von Abb. 1 (die also alle zu intermolekularen schwefelfreien Vernetzungen führen).

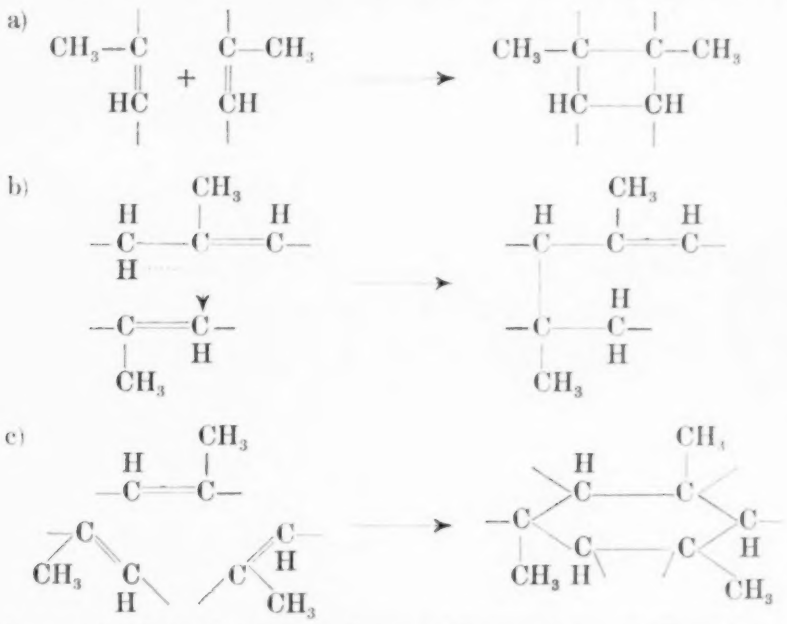



Abb. 1. Mögliche Polymerisationsreaktionen beim Vulkanisieren von Kautschuk, ohne Schwefelbindung

In der Literatur findet man öfters das Reaktionsschema a) der Abb. 1, das die Polymerisationsreaktion eines Stoffes wie Zimtsäure unter katalytischem Einfluß des ultravioletten Lichtes darstellt. Für Kautschuk kann diese Möglichkeit wohl außer Betracht gelassen werden, da eine solche Cyclisation bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen niemals gefunden wurde. Dagegen wird das Reaktionsschema b) oder eine Variation desselben, wo also eine Wasserstoffverspringung und die Bildung einer einzigen Querverbindung stattfindet, vollkommen durch das Benehmen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei der Polymerisation[1b]) gestützt. Aus kinetischen Erwägungen ist die trimolekulare Reaktion c) weniger wahrscheinlich.

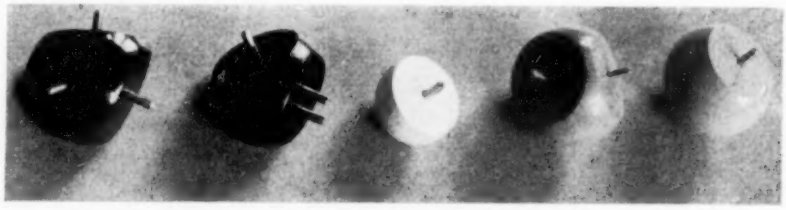
Bei bestimmten Polybutadienen, wie Neoprene (= Polychloropren) nimmt man öfters eine Polymerisationsreaktion an[2]), welche dann unseres Erachtens vom Typ b) sein sollte. Die Möglichkeit, daß

solche Polymerisationen in umfangreichem Maße bei Kautschuk stattfinden, soll jedoch gering geschätzt werden; hierauf deuten Versuche, wobei gefunden wurde, daß der Verlust an Ungesättigtheit[3]) und die Änderung des spezifischen Gewichtes und der Refraktion[4]) bei Vulkanisation, der Menge gebundenen Schwefels proportional sind.

Wir werden diese Polymerisationen nicht weiter betrachten, da wir nur die Möglichkeiten der Schwefelbindung näher studieren wollen.

Daß übrigens die Doppelbindung bei der Vulkanisation eine erste Rolle spielt, geht wohl aus der Nichtvulkanisierbarkeit der hydrierten Kautschuke[5]) und des Poly-isobutens (Oppanol) hervor.

Auch wird hier nicht speziell auf die Frage, ob die inter- oder intramolekulare Schwefelbindungen entstehen, eingegangen.



$C_{aliph.}$, $C_{arom.}$, H, S, Cl

Abb. 2. Einige Atomkalotten nach Stuart

Dies würde zu stark kolloidchemische Betrachtungen mit sich bringen, und wir hoffen später darauf zurückzukommen.

### 3. Die Verwendung von Molekülmodellen

Unter den verschiedenen Sorten von Molekülmodellen, welche benutzt werden, eignen sich die von Stuart[6]) für viele Zwecke am besten, weil mit diesen die Raumerfüllung der Atome in besonders glücklicher Weise zum Ausdruck gebracht wird. Wenn Atome sich zu einem Molekül vereinigt haben, beträgt der interatomäre Abstand[7]) in der Bindungsrichtung etwa 1—2 Å, während der interatomäre Abstand zwischen 2 Molekülen ungefähr 2—4 Å beträgt. Dies kommt in den Modellen nach Stuart, den sogenannten Atomkalotten, von welchen man in der Abb. 2 nebeneinander $Kohlenstoff_{aliph.}$, $Kohlenstoff_{arom.}$, Wasserstoff, Schwefel und Chlor sieht, in einer Plättung zum Ausdruck, wodurch also die Ausbreitung in der

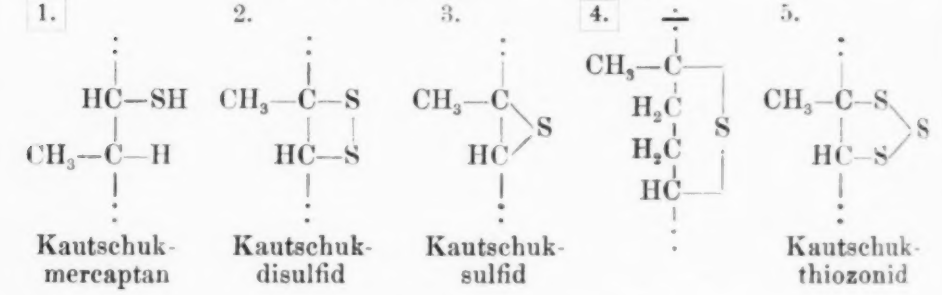
primären Bindungsrichtung kleiner ist als in den anderen Richtungen.

Besonders, wenn man auf Grund von sterischen Erwägungen prüfen will, inwieweit eine Bindungsmöglichkeit entstehen kann, oder wenn man Isomerisationserscheinungen oder die Möglichkeit zur freien Drehbarkeit untersuchen will[8]), können diese Atommodelle sehr bedeutende Hinweise geben.

### 4. Nähere Betrachtung über die Bindungsform von Schwefel an Kautschuk

Ohne die Theorien, welche zur Aufstellung der Abb. 3 geführt haben, in Einzelheiten zu besprechen, sind in dieser Abbildung die verschiedenen ernsthaften Vorschläge, welche man in der Literatur findet[9–11]), vereinigt.

A. Intramolekulare Bindungen




B. Intermolekulare Bindungen

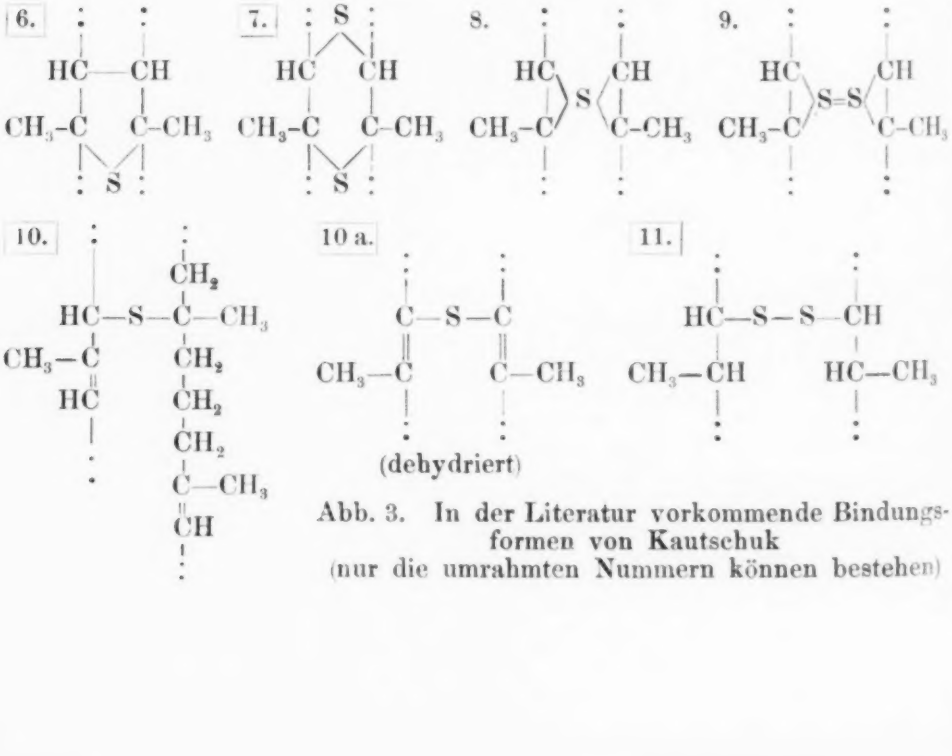



Abb. 3. In der Literatur vorkommende Bindungsformen von Kautschuk
(nur die umrahmten Nummern können bestehen)

Verschiedene Variationen sind dadurch noch möglich, daß man den Schwefel an anderer Stelle angreifen und gegebenenfalls außerdem dehydrierend wirken läßt, wie ein Vergleich der Formel 10a mit der Formel 10 zeigt. Auf eine solche dehydrierende Wirkung des Schwefels hat Fisher[11]) seine Vulkanisationstheorie gegründet. Man müßte dann jedoch annehmen, daß der geformte $H_2S$ an den Doppelbindungen wieder ziemlich vollständig addiert wird, weil bei der Vulkanisation nur Spuren $H_2S$ nachzuweisen sind[9]), und hier von einer bleibenden Dehydrierung also nicht die Rede sein kann. Eine solche Dehydrierung folgt auch nicht aus Untersuchungen[3]), bei welchen nachgewiesen ist, daß schließlich je gebundenem

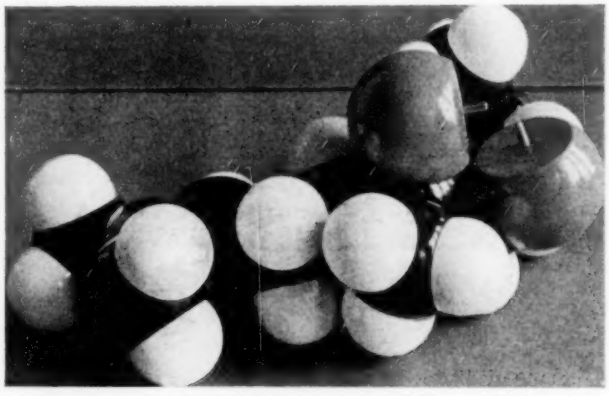
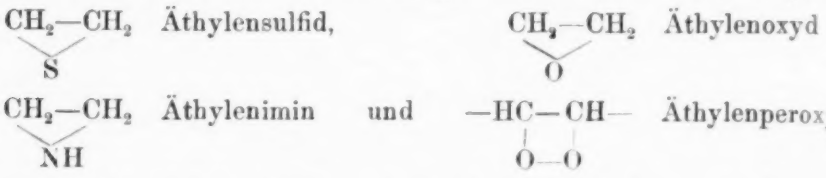


Abb. 4. Kautschukdisulfid-Vierring Nr. 2

Schwefelatom eine Doppelbindung verschwindet, was nur ohne bleibende Dehydrierung zu erwarten ist.

Wenn man die Verbindungen aus der Abb. 3 A mit Hilfe der Stuartmodelle zu konstruieren versucht, dann wird sofort klar, daß diejenigen, wo der Schwefel sich in einem Drei- oder in einem Vierring befindet (also die Nummern 2 und 3), nicht aus Atommodellen, welche die normalen Valenzecken haben, aufgebaut werden können. Die Abweichungen, welche diese normalen Valenzecken haben müßten, um die Bildung solcher Ringe zu ermöglichen, ist sehr bedeutend, wie aus den Abb. 4 und 5 — welche die Verbindungen 2 und 3 vorstellen — ersichtlich ist. Eine solche große Verformung der Valenzecken in einem Molekül würde eine bedeutende innere Spannung und demzufolge eine verminderte Stabilität zur Folge haben.

Es läßt sich dann auch gar nicht einsehen, aus welchem Grunde der Schwefel aus den vielen Bindungsmöglichkeiten gerade die weniger stabile Form bevorzugen würde. Vergleicht man ähnlich gebaute Verbindungen wie die Abkömmlinge von




dann ergibt sich, daß diese teilweise schwierig zu bilden sind und weiter, daß sie sehr leicht reagieren, wobei einige sogar explosiv sein können. Aus diesem Grunde würde man Verbindungen wie 2 und 3 höchstens als kurz bestehende Zwischen-

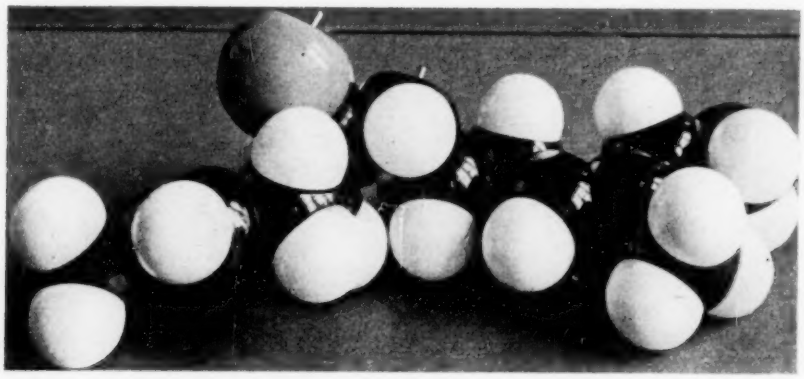


Abb. 5. Kautschuksulfid-Dreiring Nr. 3

produkte, welche bei der Vulkanisationstemperatur (ungefähr 125° C), durch weitere Umsetzung schnell wieder auseinanderfallen werden, erwarten dürfen.

Die Verbindung 5 ist an sich wohl denkbar[12]) und mit Hilfe der Stuartmodelle leicht zusammenzustellen. Doch kann diese Verbindung wohl ausgeschlossen werden, weil die behauptete Existenz einer solchen Konfiguration gänzlich auf Hypothese beruht und niemals nachgewiesen wurde[13]).

Von den intermolekularen Bindungen lassen sich die Nummern 6, 7, 10 und 11 ohne weiteres mit den Stuartmodellen konstruieren, wie aus den Abb. 6, 7 und 8 hervorgeht.

Für die Nummern 8 und 9 gelten dieselben Bemerkungen wie für Nr. 3, da diese auch wieder unwahrscheinliche Dreiring-Konfigurationen zeigen. Außerdem läßt sich von Nr. 8

noch bemerken, daß ein solcher spiranhaft gebundener Schwefel an sich schon sehr sonderbar sein würde.

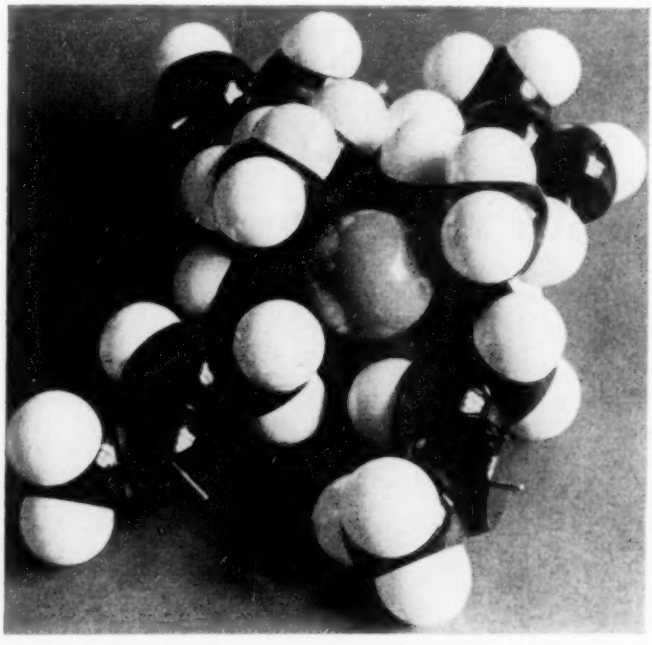


Abb. 6. Modell der intermolekularen Bindung 6

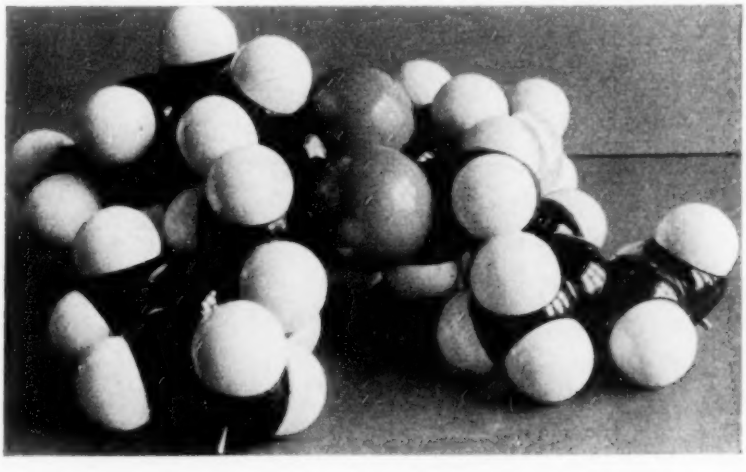


Abb. 7. Modell der intermolekularen Bindung 7

Zusammenfassend zeigt sich also, daß von den intramolekularen Bindungen nur die Nummern 1 und 4, von den intermolekularen nur die Nummern 6, 7, 10 und 11 wahrscheinlich sind.

Aus einer Reaktion von Cyclohexen mit S geht hervor[14], daß das Entstehen von Mercaptanen, auch für Kautschuk, in jedem Falle als Zwischenprodukt sehr wohl denkbar ist. Doch werden unseres Erachtens nur wenig von diesen Mercaptangruppen schließlich anwesend sein, und zwar, weil diese Gruppe leicht reagiert, wodurch sich ein Sulfid oder ein Disulfid bilden kann. Im Einklang hiermit steht, daß chemische Reaktionen auf Mercaptangruppen im Kautschuk negativ ausfallen[15]. Unserer Meinung nach würde also im Falle einer

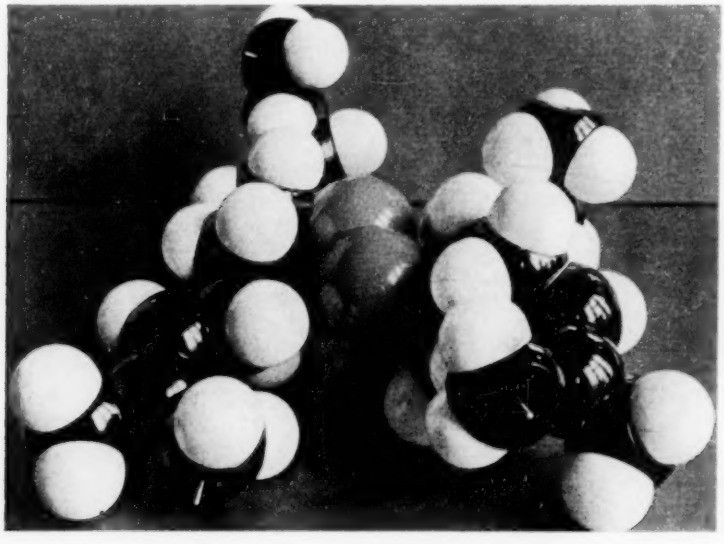


Abb. 8. Modell der intermolekularen Bindung 11

intramolekularen Bindung der Schwefel hauptsächlich gebunden sein wie in der Verbindung 4, eine Bindungsform, welche von Midgley und Mitarbeitern[16] auf Grund einer Pyrolyse von Ebonit, wobei Thiofenderivate gefunden wurden, vorgeschlagen wurde.

Welche von den intermolekularen Bindungen 6, 7, 10 und 11 anwesend sind, läßt sich vorläufig nicht mit Sicherheit aussagen. Die Aufmerksamkeit wird jedoch auf die Verbindung 10 gelenkt, welche in vollkommen analoger Weise wie Verbindung 4 über das Mercaptan entstehen kann (vgl. Abb. 9).

Nehmen wir an, daß als Zwischenprodukt während der Vulkanisation, z. B. durch $H_2S$-Addition nach Fisher, ein Mercaptan gebildet wird, wie bei der Reaktion von Cyclohexen

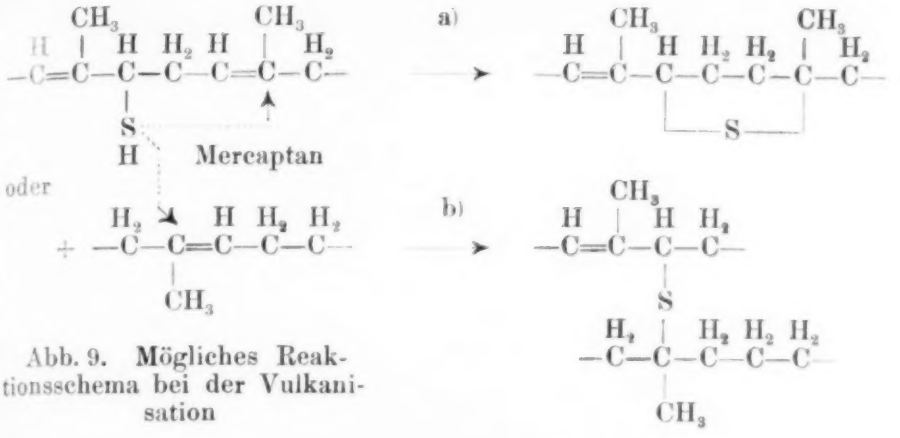



Abb. 9. Mögliches Reaktionsschema bei der Vulkanisation

mit Schwefel. Es ist bekannt, daß Mercaptane leicht mit Doppelbindungen unter Bildung einer Additionsbindung reagieren[17]). Je nachdem die Mercaptangruppe nun mit einer Doppelbindung des eigenen Moleküls oder mit der eines Nebenmoleküls reagiert, mag eine intra- oder eine intermolekulare Schwefelbrücke entstehen, wie die Abb. 9 zeigt. Nach dieser Annahme würden die Reaktionsarten für die Bildung von intra- oder intermolekularen Bindungen unter sich also nur in den Einzelheiten verschieden sein. Eine endgültige Entscheidung, wie die Vulkanisationsreaktion verläuft, ist jedoch erst zu machen nach Durchführung ausführlicher Untersuchungen, wobei geprüft wird, wie der Schwefel unter verschiedenen Umständen mit Olefinen reagiert, oder welche die Reaktionsprodukte sind, die beim Ozonabbau des vulkanisierten Gummis entstehen.

## Literatur


1a. Vgl. für einen Überblick, J. Le Bras et P. Compagnon, Chimie et Industrie **46**, 291 (1941).

1b. E. Bergman, Trans. Farad. Soc. **35**, 1025 (1939); W. J. Sparks, R. Rosen u. P. K. Frolich, Trans. Farad. Soc. **35**, 1040 (1939).

2. G. S. Whitby u. M. Katz, Ind. Eng. Chem. **25**, 1204, 1338 (1933).

3. A. R. Kemp, W. S. Bishop u. T. J. Lackner, Ind. Eng. Chem. **20**, 427 (1928); D. Spence u. J. H. Scott, Kolloid-Z. **8**, 304 (1911).

4. F. Kirchhof, Kautschuk **9**, 172 (1933); I. Williams, Ind. Eng. Chem. **26**, 746 (1934).

5. H. Staudinger u. J. Fritschi, Helv. chim. Acta **5**, 785 (1922).

6. H. A. Stuart, Z. physik. Chem. (B) **27**, 350 (1934); (B) **36**, 155 (1937); Z. techn. Physik **15**, 566 (1934).

7. R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, Dresden 1938, S. 26.

8. Vgl. z. B. A. Lüttringhaus, Naturwiss. **30**, 40 (1942); E. Jenckel, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942).
9. A. van Rossem, India Rubber J. **92**, 845 (1936).
10. J. R. Brown u. E. A. Hauser, Ind. Eng. Chem. **30**, 1291 (1938).
11. H. L. Fisher, Ind. Eng. Chem. **31**, 1381 (1939).
12. H. Erdmann, Liebigs Ann. Chem. **362**, 134 (1908).
13. H. Loewen, Kautschuk **4**, 243 (1928).
14. K. H. Meyer u. W. Hohenemser, Helv. chim. Acta **18**, 1061 (1935).
15. E. A. Hauser u. J. R. Brown, Ind. Eng. Chem. **31**, 1225 (1939).
16. T. Midgley, A. L. Henne, A. F. Shephard u. M. W. Renoll, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1325 (1934).
17. T. Posner, Ber. **38**, 646 (1905); S. O. Jones u. E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2452 (1938); Ned. octrooi 43989 (1938); 51499 (1941).

Aus dem Institut für Physiologische und Wehrchemie der Militärärztlichen Akademie, Berlin

# Über die Herstellung einiger Säuren, Ester und anderer Derivate. IV[1])

Von **F. Adickes**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. November 1942)

In dieser Mitteilung soll wieder über die Erfahrungen bei der Herstellung einer Anzahl von Säuren, Estern usw. berichtet werden, die für eigene Arbeiten, sowie für solche des Instituts benötigt wurden.

Noch nicht beschrieben waren der Myristoyl- und der Palmitoylmalonsäure-diäthylester nebst ihren Ketonderivaten und die $\alpha$-Diphenyl-$\alpha$-fluoressigsäure-äthyl- und methyl-ester. Bei den schon bekannten Körpern handelt es sich um die Äthylester der Capryl-, Caprin-, Undecan-, Laurin- und Myristinsäure, den Laurinsäure- und Oxalsäure-isopropylester, den Maleinsäuredimethylester, die Äthylester der Propionyl-, Butyryl- und Valerylessigsäure, Dioxydiäthylsulfid-diacetat, Benzoesäuremethylester, 3-Oxycumaron-carbonsäure-2-äthylester, Pyrazolon-5(bzw. 3)-carbonsäure-3(bzw. 5)-äthylester, $\alpha$-Pyrrol-carbonsäureamid, $\alpha$-Hydroxylamino-isobuttersäure-nitril, Methyl- und Äthyl-nitrit.

Die von K. Freudenberg und W. Jakob[2]) kürzlich empfohlene Veresterung mit Acetylchlorid oder anderen Säurechloriden als Katalysator leistete bei verschiedenen Säuren ausgezeichnete Dienste und besticht durch die Einfachheit der

[1]) Mitt. III: J. prakt. Chem. [2] **150**, 81 (1938).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1001 (1941).

Aufarbeitung und ausgezeichnete Ausbeuten. Doch auch bei der Maleinsäureesterherstellung aus Maleinsäureanhydrid führte die Anwendung dieses Katalysators zu einem den bekannten überlegenen Verfahren.

Bei der Herstellung des Palmitoyl-malonesters wurde wieder der von H. Lund[1]) erstmals präparativ angewandte Magnesiummalonester mit großem Vorteil statt Natrium-malonester benutzt.

Dank der guten Ausbeuten bei der Synthese sowie bei der Spaltung zum Methyl-pentadecylketon[2]) dürfte diese Reaktionsfolge einen präparativ vorteilhaften Weg zu den höheren Methylketonen darstellen.

Die Versuche sind folgendermaßen gegliedert: I. β-Ketosäureester, II. Veresterungen mit Acetylchlorid als Katalysator, III. Verschiedene Ester, Amide und Nitrile.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der I. G. Farbenindustrie A.-G. und der Württembergischen Gesellschaft der Wissenschaften habe ich für die mir früher gewährte wertvolle Unterstützung hier nochmals zu danken.

## I. β-Ketosäureester

1. Propionyl-essigester, Butyryl- und Valerylessigester wurden nach den Angaben des Schrifttums[3]) aus Cyanessigester und den Alkyl-Magnesium-jodiden hergestellt. Bei der Destillation beobachteten wir bei 8 mm etwa 30° höher als die Ketosäureester siedende Fraktionen, die die Zwischenstufe der β-Iminosäureester in allerdings nicht reinem Zustand enthielten. Durch 2-stündiges Schütteln mit 2 n-Essigsäure führten wir sie in die Ketosäureester über. Doch auch die stickstofffreien Fraktionen waren unrein, weshalb entgegen anderen Angaben keinesfalls auf die Reinigung über die Magnesium-Enolate der Ester nach J. Décombe verzichtet werden kann.

2. Palmitoyl-malonsäure-diäthylester. Zu nach H. Lund[1]) in Äther hergestelltem Äthoxymagnesiummalonester (0,4 Mol) werden 0,38 Mol Palmitoylchlorid (aus reinster Palmitin-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 937 (1934).

[2]) F. Adickes, Beobachtungen bei einigen präparativen Arbeiten I. Erscheint demnächst.

[3]) J. Décombe, Ann. chim. (10) **18**, 94 (1932); R. Willstätter u. Ch. H. Clarke, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 298 (1914); E. Blaise, C. R. Acad. Sciences **132**, 978 (1901).

säure und reinstem Thionylchlorid), in 200 ccm abs. Äther gelöst, zugegeben und das Gemisch 4 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Dann wird mit 450 ccm 2 n-Schwefelsäure durchgeschüttelt und der wäßrige Teil nochmals ausgeäthert. Der nach dem Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wird im Eisschrank fest und aus Äthanol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 44—45°. Rohausbeute theoretisch (92% nach Umkrystallisation), während die Chlorionbestimmung im wäßrigen Teil nach 2-stündigem Erhitzen erst 88% Umsatz anzeigte. Beim Versuch der Destillation tritt auch im Hochvakuum ($Sdp._{0,5}$ 198°) teilweise Zersetzung ein.

4,848 mg Subst.: 12,315 mg $CO_2$, 4,530 mg $H_2O$. — 3,532 mg Subst.: 4,130 mg AgJ.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{23}H_{42}O_5$ (398,33) | Ber. C 69,35 | H 10,64 | $OC_2H_5$ | 22,64 |
| | Gef. „ 69,30 | „ 10,46 | „ | 22,44 |

Der Ester löst sich schon kalt leicht in Äther, Benzin, Chloroform, Äthanol und Amylalkohol, nicht dagegen in kaltem Methanol und Eisessig, in denen er in der Hitze jedoch leicht löslich ist. In Ameisensäure ist er auch in der Hitze schwer löslich. Mit Ferrichlorid in Alkohol gibt er intensive Enolreaktion. Durch Kochen mit konz. Salzsäure erhält man das Methyl-pentadecylketon[1]) in fast theoretischer Ausbeute. Halbseitige Verseifung und Decarboxylierung zum Palmitoylessigester gelang nicht. Mit alkoholischer Lauge tritt Esterspaltung zu Palmitinsäureester ein.

Wie zu erwarten, ließ sich der Ester nicht nach Meerwein und Ponndorf mit Aluminium-alkoholat oder -isopropylat zum Oxyester reduzieren. Aber auch katalytische Reduktion mit Wasserstoff und Palladium oder Platin auf Trägersubstanzen trat in Alkohol bei gewöhnlichem Druck nicht ein. Ebensowenig gelang die Reduktion zum Oxyester mit amalgamiertem Aluminium in Äther in präparativ brauchbarer Weise.

Mit ammoniakalischem Kupferacetat erhält man in Äthanol das Kupferenolat des Esters, das aus Äthanol umkrystallisiert wurde. Hell bläuliches Krystallmehl vom Schmp. 60—61°.

4,990 mg Subst.: 11,690 mg $CO_2$, 4,270 mg $H_2O$. — 0,2338 g Subst.: 0,0208 g CuO. — 44,70 mg Subst.: 12,2 ccm n/10-Thiosulfat.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{46}H_{82}O_{10}Cu$ (858,2) | Ber. C 64,32 | H 9,63 | Cu 7,11 | $OC_2H_5$ | 20,99 |
| | Gef. „ 63,94 | „ 9,58 | „ 7,41 | „ | 20,5 |

[1]) F. Adickes, Beobachtungen bei einigen präparativen Arbeiten, I. Erscheint demnächst.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Esters wurde aus 2 g Ester, 1 g Base und 2 ccm konz. Salzsäure in 80 ccm Äthanol durch kurzes Erhitzen gewonnen. Umkrystallisation aus so viel Äthanol, daß beim Abkühlen bei 50° noch keine Trübung entsteht. Feine gelbe Nadeln vom Schmp. 52—53°.

4,891 mg Subst.: 10,505 mg $CO_2$, 3,390 mg $H_2O$. — 2,958 mg Subst.: 0,245 ccm N (20,5°, 763 mm). — 83,53 mg Subst.: 17,00 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ (Vieböck und Schwappach).

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{29}H_{46}O_8N_4$ (578,4) | Ber. | C 60,17 | H 8,02 | N 9,69 | $OC_2H_5$ | 15,57 |
| | Gef. | „ 60,49 | „ 8,01 | „ 9,66 | „ | 15,27 |

3. Myristoyl-malonsäure-diäthylester. Der Ester wurde genau wie der Palmitoylmalonsäurediäthylester mit gleich guter Ausbeute hergestellt. Die allerletzte Reinigung geschieht hier am einfachsten durch Hochvakuumdestillation in kleinen Portionen. $Sdp._{0,4}$ 186° bis 187°. Noch nicht genügend gereinigter Ester zersetzt sich zum Teil bei der Destillation. Der Schmelzpunkt der farblosen Krystalle liegt bei 34—35° nach Sinterung bei 32°.

4,977 mg Subst.: 12,475 mg $CO_2$, 4,630 mg $H_2O$. — 23,19 mg Subst.: 7,49 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ (Vieböck und Schwappach).

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{21}H_{38}O_5$ (370,3) | Ber. | C 68,05 | H 10,34 | $OC_2H_5$ | 24,32 |
| | Gef. | „ 68,40 | „ 10,41 | „ | 24,25 |

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Esters wurde ebenfalls wie unter 2. beschrieben, hergestellt. Schmelzpunkt der gelben Krystallnadeln 48—49°, nach Sinterung bei 46°.

5,170 mg Subst.: 11,220 mg $CO_2$, 3,530 mg $H_2O$. — 3,158 mg Subst.: 0,284 ccm N (24,5°, 764 mm). — 32,21 mg Subst.: 6,90 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ Vieböck und Schwappach).

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{27}H_{42}O_8N_4$ (550,36) | Ber. | C 58,87 | H 7,69 | N 10,18 | $OC_2H_5$ | 16,36 |
| | Gef. | „ 59,21 | „ 7,64 | „ 10,38 | „ | 16,1 |

## II. Veresterungen mit Acetylchlorid als Katalysator

1. Das von K. Freudenberg und W. Jacob[1]) angegebene Verfahren wurde von uns zur Herstellung des Caprylsäure-äthylesters (84), Caprinsäure-äthylesters (89), Undecansäure-äthylesters (86), Laurinsäure-äthyl (97) und isopropylester (79), Myristinsäure-äthylesters (90) und des Benzoesäuremethylesters (75) mit gutem Erfolg, des Oxalsäureisopropylesters (20) und $\beta,\beta'$-Dioxydiäthyl-sulfiddiacetats (vgl. III., 2.) mit unbefriedigendem Erfolg angewendet. Ferner ließ sich so Maleinsäure-diäthylester aus dem Anhydrid mit Vorteil gewinnen. Bei geringer Reaktionsgeschwindigkeit ließen wir länger stehen, bis zu 12 Tagen, und wiederholten die Acetylchloridzugabe nach 2—3 Tagen 1—2-mal. Beim Oxalsäure-diiso-

[1]) K. Freudenberg u. W. Jacob, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, (1001 (1941).

propylester sich auch so die Ausbeute nicht über 20% bringen und blieb andern Verfahren[1]) unterlegen. Bei den andern Estern erhielten wir nach fraktionierter Vakuumdestillation die oben in Klammer angegebenen Reinausbeuten in % der berechneten Mengen.

2. Maleinsäure-dimethylester. Der Versuch die Ausbeute von 79% d. Th. nach der Vorschrift von I. J. Rinkes[2]) (2-tägiges Stehenlassen der Säure mit dem doppelten Gewicht konz. Schwefelsäure im 20-fachen Gewicht Methanol unter Lichtausschluß, Abdestillieren des Methanols im Vakuum, Aufgießen auf Eis und Soda usw.) durch die Anwendung des von K. Freudenberg u. W. Jacob (a. a. O.) empfohlenen Veresterungskatalysators Acetylchlorid bei vermindertem Methanolverbrauch zu übertreffen, schlug fehl. Mit dem 8-fachen Gewicht Methanol und 4-mal 0,5% Acetylchlorid nach je 2 Tagen erhielten wir nach 10 Tagen eine Ausbeute von 53% d. Th., nach 18 Tagen mit 3-mal 0,5% Acetylchlorid am 1., 10. und 14. Tag 66% d. Th. Bei Anwendung von nur dem 4-fachen Methanolgewicht nach 4 Tagen sogar nur 30%.

Dagegen ist die Darstellung des Esters aus dem Maleinsäureanhydrid mittels Acetychlorid billiger und besser als die bisherigen Methoden. Wir erhielten aus 100 g Anhydrid, 800 g Methanol bei 12-tägigem Stehenlassen im Dunkeln und je 0,5% Acetylchloridzugabe am 1., 4. und 8. Tag in verschiedenen Ansätzen eine Ausbeute von 85—92% d. Th., wobei noch die einfache Aufarbeitung direkt durch Destillation (nach Beseitigung des Methanols bei gewöhnlichem Druck dann im Wasserstrahlvakuum) ein weiterer Vorteil ist.

### III. Verschiedene Ester, Amide und Nitrile

Es handelt sich hier um die Herstellung von 1. Methyl- und Äthylnitrit, 2. $\beta,\beta'$-Dioxydiäthylsulfid-diacetat, 3. Diphenyl-$\alpha$-fluor-essigsäure-äthylester, 4. 3-Oxycumaron-carbonsäure-2-äthylester, 5. 3-Methoxycumaron-carbonsäure-2-äthylester, 6. Pyrazolon-5 (bzw. 3)-carbonsäure-3(bzw. 5)-äthylester, 7. $\alpha$-Pyrrolcarbonsäure-amid, 8. $\alpha$-Hydroxylamino-isobuttersäure-nitril von denen 3. erstmalig hergestellt wurde.

1. Methyl- und Äthylnitrit. Die Möglichkeit mangelhafter Durchmischung und gefährlich plötzlicher Gasentwick-

[1]) Darstellungsversuche durch Umesterung des Dimethyl- oder Diäthylesters mit sauren oder basischen Katalysatoren brachten keine befriedigenden Ausbeuten. Die beste Ausbeute von 42% d. Th. ergab 14tägiges Stehen der wasserfreien Säure bei Sättigung mit Chlorwasserstoff. Auch die Veresterung mit 100% Schwefelsäure nach Newman, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2431 (1941) versagte.

[2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 272 (1927).

lung[1]) der wäßrig-alkoholischen Natriumnitrit- und Schwefelsäure-Lösungen wurde durch die in Abb. 1 gezeichnete Einrichtung in ähnlicher Weise beseitigt, wie K. Ziegler[2]) das für die Darstellung wasserfreier Blausäure angegeben hat. Beim Auftropfen und beim Durchfließen des mit Tonscherben auf einer Filterplatte gefüllten Glasrohrstückes, das im Kolbenhals mittels eines Glasstabhakens an der Schlinge des einen Tropftrichterrohres hängt, findet automatisch die sichere Durchmischung statt.

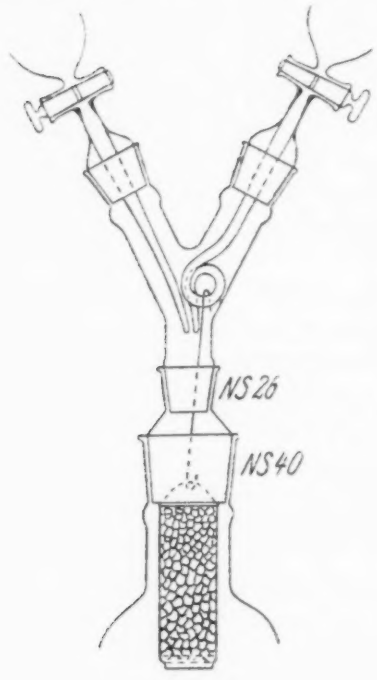


Abb. 1

2. *β,β'*Dioxydiäthylsulfiddiacetat. Angenehmer als nach O. B. Helfrich u. E. Reid[3]) läßt sich der Ester aus Eisessig und *β,β'*-Dioxydiäthylsulfid[4]) gewinnen, da das entstehende Wasser aus dem Gleichgewicht abdestilliert und so die Umsetzung des sonst durch Destillation nicht abtrennbaren Alkohols vollständig werden kann.

50 g Dioxy-diäthylsulfid, 100 g Eisessig, 4-stündiges Sieden. Danach wurden Eisessig und Wasser durch Widmerkolonne abdestilliert und nochmals mit 75 g Eisessig 4 Stunden gekocht. Die Destillation im Vakuum ergab analysenreinen Ester.

Durch Verwendung des neuerdings als Veresterungskatalysator empfohlenen Acetylchlorids[5]) die Erhitzungsdauer auf je 1 Stunde abzukürzen gelang nicht.

---

[1]) C. Weygand, Organisch chemische Experimentierkunst, S. 378 (Leipzig 1938).

[2]) K. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 110 (1921).

[3]) J. Amer. chem. Soc. **42**, 1228 (1920).

[4]) Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, E.P. 154907, F.P. 526846, C. **1922**, II, 638 und **1921**, II, 558.

[5]) K. Freudenberg u. W. Jacob, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1001 (1941).

3. Diphenyl-$\alpha$-fluor-essigsäure-äthyl- und methylester[1]). 9 g Diphenylchloressigsäure-äthylester (r. $^1/_{30}$ Mol)[2]) werden mit r. 3 Äquivalenten ($^1/_{10}$ Mol) Silberfluorid (nach Bockemüller[3]) gemischt mit Calciumfluorid hergestellt) in 50 ccm über Phosphorpentoxyd destilliertem Acetonitril 30 Stunden auf dem Wasserbad unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Licht am Rückflußkühler erhitzt. Das Salzgemisch wird danach mit 100 ccm zugegebenem Chloroform gründlich digeriert, abfiltriert und nochmals mit 50 ccm Chloroform verrieben. Die Chloroform–Acetonitrillösung wird 2-mal mit 50 ccm Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel löst man den Ester am besten durch Zugabe kleiner Mengen Alkohol in der Hitze, die man jeweils abgießt, bis nur noch ein dunkler schwer löslicher Rückstand bleibt. Der Ester ist schon kalt sehr leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Essigester, Eisessig. Nicht ganz so leicht in Methanol, Äthanol und Petroläther. Zum Umkrystallisieren eignet sich auch eine Mischung von Aceton und Petroläther. Der unreine Ester aus den Mutterlaugen wird am leichtesten durch Hochvakuumdestillation und erneutes Umkrystallisieren gereinigt. Ausbeute 63 % d. Th. Schmp. 33—34°. $Sdp._{0,1}$ 114—116°.

5,511, 4,728 mg Subst.: 15,020, 12,900 mg $CO_2$, 3,020, 2,580 mg $H_2O$. — Fluorbest. nach Cadenbach[4]) 0,2371 g Subst.: 4,63 ccm $^1/_5$-NaOH. — 28,62 mg Subst.: 6,50 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ (Vieböck und Schwappach).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{15}O_2F$ (258,12) | Ber. C 74,39 | H 5,86 | F 7,36 | $OC_2H_5$ | 17,45 |
| | Gef. „ 74,36, 74,44 | „ 6,13, 6,11 | „ 7,42 | „ | 17,05 |

Beim Versuch die freie Säure durch Verseifung des Esters mit 2n-Natronlauge bei Raumtemperatur oder durch Kochen mit konz. Salzsäure zu erhalten entstand Benzilsäure. Verseifungsversuche mit siedender konz. Ameisensäure, kalter 40 %-iger Flußsäure oder kalter konz. Salzsäure blieben ohne Wirkung. Eiskalte konz. Schwefelsäure führte zu weitgehender Zersetzung. Mit heißer Jodwasserstoffsäure entstand Diphenyl-essigsäure. Das Fluor wird also in diesem Ester überraschend leicht abgespalten.

[1]) Vgl. auch F. Adickes u. V. Krawczyk, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1391 (1941).

[2]) F. Adickes, J. prakt. Chem. [2] **150**, 91 (1938).

[3]) W. Bockemüller, Organische Fluorverbindungen, Stuttgart 1936 S. 40.

[4]) G. Cadenbach, Angew. Chem. **46**, 130 (1933).

Diphenylfluoressigsäure-methylester: 2 g Äthylester wurden in 10 ccm Methanol mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure durch 48-stündiges Kochen umgeestert. Nach Aufgießen auf Eis, Ausäthern, Waschen, mit Bicarbonat usw. erhielt man ein Öl, das nach 3 Jahren krystallisierte. Nach Sublimation[1]) bei 140° im Hochvakuum schmolzen die farblosen Krystalle bei 63—64°. (Sinterg. 60°).

4,505 mg Subst.: 12,145 mg $CO_2$, 2,280 mg $H_2O$. — 40,74 mg Subst.: 10,18 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ (Vieböck und Schwappach). — 130,05 mg Subst.: 36,59 mg $CaSO_4$ (nach Zersetzung mit wäßrig alkoholischer NaOH. Statt $H_2O$ wurde mit Ausnahme der letzten Waschwässer bei Raumtemperatur gesättigte $CaF_2$-Lösung verwendet, die nach Zusatz von Tierkohle klar filtrierbar war).

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{13}O_2F$ (244,1) | Ber. | C 73,74 | H 5,37 | $OCH_3$ 12,71 | F 7,78 |
| | Gef. | „ 73,55 | „ 5,66 | „ 12,92 | „ 7,85 |

4. 3-Oxy-cumaron-carbonsäure-2-äthylester. Bei der Synthese dieses Esters durch innere Esterkondensation des Phenoxyessigsäure-o-carbonsäure-diäthylesters ließ sich die Ausbeute von den 60 bis 70% d. Th. der Schrifttumsangaben[2]) auf 78—85% d. Th. steigern, wenn man pulvrisiertes metallisches Kalium in Äther oder Benzol als Kondensationsmittel verwandte oder auch alkoholfreies Kaliumäthylat in Äther.

5. 3-Methoxy-cumaron-carbonsäure-2-äthylester läßt sich durch Methylieren des Vorigen mit Diazomethan quantitativ gewinnen, während die Methylierung mit Dimethylsulfat[3]) unter 40% Ausbeute liefert.

6. Pyrazolon-5 (bzw. 3) carbonsäure-3 (bzw. 5) äthylester. Bei der Darstellung aus Oxalessigester und Hydrazin verlief die Estergewinnung aus den Mutterlaugen und die Reinigung durch Umkrystallisation nicht so günstig wie beschrieben[4]). Durch allerdings langsame Sublimation im Hochvakuum bei der Temperatur des siedenden Xylols wurde der Ester sowohl rein erhalten, wie auch aus den tiefbraunen Rückständen der Mutterlaugen noch leicht gewonnen.

Zur Sublimation von Mengen von 5—8 g im Vakuum (oder im Gasstrom) läßt sich sehr gut ein Trockenapparat (Trockenpistole) benützen, wenn man ein offenes Glasschiff nimmt und für schwer sublimierende Substanzen einen in die abschließende Normalschliffkappe eingeschmolzenen Kühler verwendet, der direkt über das Schiffchen zu liegen kommt[1]).

7. α-Pyrrol-carbonsäure-amid. Bei der Darstellung durch Hitzezersetzung von schleimsaurem Ammonium schied sich entgegen

---

[1]) F. Adickes, Die chemische Technik **15**, 173 (1942).

[2]) P. Friedländer, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1868 (1899); K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. **393**, 352 (1912).

[3]) K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. **393**, 356 (1912).

[4]) R. v. Rhothenburg, J. prakt. Chem. [2] **51**, 53 (1895).

früheren Angaben[1]) die Hauptmenge des Amids im Destillat als fester Körper ab, während es kaum lohnte vorschriftsgemäß die wäßrige Lösung aufzuarbeiten, da aus ihr aus 200 Ansätzen zu 20 g kaum 1 g gewonnen werden konnte.

8. α-Hydroxylamino-isobuttersäure-nitril[2]). Wir erhielten folgendermaßen eine um rund $^1/_3$ bessere Ausbeute: 100 g Acetoxim werden in 84 g = 120 ccm wasserfreier Blausäure und 16 ccm Wasser mit 0,5 ccm Pyridin gelöst, 2 Tage bei 4° und 2 Tage bei Raumtemperatur verschlossen stehen gelassen. Dann wird mit dem doppelten Volumen Äther versetzt und in Aceton-Kohlensäureschnee abgekühlt. Es scheiden sich 40 g reines Nitril ab.

Das unumgesetzte Acetoxim wurde nach Abdestillieren des Äthers und der Blausäure durch Kolonne durch Destillation unter vermindertem Druck zurückgewonnen, was besser als durch die Extraktion mit Petroläther (Münch) gelingt.

Es ist unklar, warum die unumgesetzten Komponenten nicht zur weiteren Umsetzung zu bringen sind, da die Reaktion im Filtrat der ersten Abscheidung (bei einem Ansatz ohne Ätherzusatz) bei erneutem Zusatz von Acetoxim und Blausäure offenbar ungehemmt weiter geht[3]).

---

[1]) H. Schwanert, Liebigs Ann. Chem. **116**, 269 (1860); G. L. Ciamician u. P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 104 (1884).

[2]) 1. Stufe der Porphyrindin-synthese R. Kuhn u. W. Franke, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1535 (1935); Münch, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 62 (1896); v. Miller u. Plöchl, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2070 (1892).

[3]) Aus 20 g Acetoxim 5 g 1. Abscheidung. Nach Zusatz von 10 g Acetoxim usw. zum Filtrat weitere 6 g als 2. Abscheidung. Zusammen 11 g statt der sonst zu erwartenden 12 g.

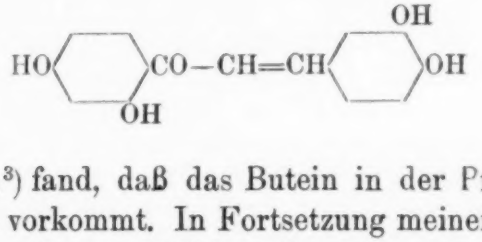
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

# Die Synthese des Glucobuteins

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 18. November 1942)

Vor mehreren Jahren hatten Perkin und Hummel[1]) aus einer in Indien heimischen Pflanze aus der Butea frondose deren gelben Farbstoff isoliert und ihm nach diesem Vorkommen Butein genannt. Nachher fand Price[2]) denselben Farbstoff in einer auch bei uns heimischen Pflanze, in der Georgine (Dahlia variabilis). Price zeigte auch durch die Synthese aus Protocatechualdehyd und Resacetophenon, daß das Butein ein Tetraoxychalkon von folgender Konstitution ist:

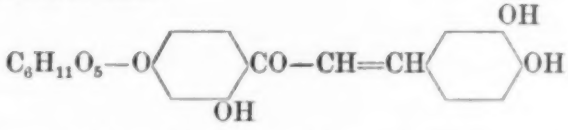



Geissman[3]) fand, daß das Butein in der Pflanze in Form eines Glucosids vorkommt. In Fortsetzung meiner synthetischen Untersuchungen über natürliche Glucoside versuchte ich auch die Synthese dieses Glucosids. Die Synthese der Glucoside der Chalkone[4]) wurde bisher ausschließlich derart ausgeführt, daß man von einem Glucosid eines Oxyaldehyds oder Oxyketons ausging und dieses mit einem Oxyketon oder einem Oxyaldehyd

---

[1]) J. chem. Soc. (London) **85**, 1459 (1904).
[2]) J. chem. Soc. (London) 1018 (1939).
[3]) J. Amer. chem. Soc. **63**, 656 (1941).
[4]) Bargellini u. de Fazi, Gazz. chim. ital. **44**, II, 520 (1914).

bei Gegenwart starker Natronlauge zum Chalkonglucosid kondensierte. Ich schlug einen anderen Weg ein, indem ich vom fertigen Aglykon ausging und dieses mit Acetobromglucose kondensierte. Dieser Weg zeigte sich gangbar durch meine früheren Versuche über die Synthese des Glucoresacetophenons[1]). Dementsprechend wurde Butein in Chinolinlösung mit Acetobromglucose durch Silberoxyd zum Tetraacetylglucobutein kondensiert. Dieses lieferte bei der Verseifung durch kalte Barytlauge das Glucobutein:




Die Haftstelle des Glucoserestes ist wahrscheinlich bei der paraständigen Hydroxylgruppe zur Carbonylgruppe wegen der Analogie der Glucosidilierung des Resacetophenons.

## Versuchsteil

### Tetraacetylglucobutein

Das Butein stellte ich im wesentlichen nach den Angaben von Geissman[2]) dar und verwendete nachfolgende Apparatur, welche viel einfacher ist als die für diesen Zweck vorgeschlagenen. In einer Halbliter-Pulverflasche wurde durch einen Korkstopfen ein Einleitungsrohr, ein Tropftrichter und ein Göckelsches Ventil befestigt. In der Flasche wurde eine Lösung von 5 g Protocatechualdehyd und 5,5 g Resacetophenon in 10 ccm Alkohol gelöst eingetragen, unter Eiskühlung und unter Schütteln nach und nach eine eiskalte Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 35 ccm Wasser durch den Tropftrichter zufließen gelassen. Die ganze Operation wurde im Stickstoffstrom ausgeführt und das Reaktionsgemisch 5 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffdruck stehen gelassen. Das zu diesem Versuch nötige Resacetophenon wurde nach der Hoeschschen Reaktion aus Resorcin gewonnen, welche Synthese eine viel bessere Ausbeute und ein viel reineres Produkt liefert als die früher verwendete Nencki und Siebersche Reaktion. Das Reaktions-

[1]) J. prakt. Chemie [2] **160**, 33 (1942).
[2]) A. a. O.

gemisch wurde unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde das Chalkon abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 213—214°. Ausbeute 2,8 g. 2 g Chalkon und 3 g Acetobromglucose wurden in 10 ccm wasserfreiem Chinolin gelöst, mit 1,7 g Silberoxyd versetzt und unter zeitweiliger Kühlung mit Wasser mit einem Glasstab 20 Minuten lang gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang in den Exsiccator gestellt. Das Produkt wurde mit 60 ccm Eisessig übergossen, gut durchgerührt und durch 2 Faltenfilter in je 750 ccm Wasser filtriert, schließlich jedes Filter mit 20 ccm Eisessig nachgewaschen. Das Filtrat wurde über Nacht stehen gelassen, dann durch ein Faltenfilter filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das auf Filtrierpapier getrocknete Produkt wurde aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 0,6 g. Die Verbindung wurde noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert

4,210 mg Subst.: 8,895 mg $CO_2$, 1,875 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{29}H_{30}O_{14}$ | Ber. | C 57,80 | H 4,98 |
| | Gef. | „ 57,60 | „ 4,94 |

Das Tetraacetylglucobutein bildet braunrote Nadeln, die bei 193—194° schmelzen. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, leicht dagegen in warmem Alkohol.

### Glucobutein

2 g feinst gepulvertes Tetraacetylglucobutein wurden mit einer Lösung von 12 g Bariumhydroxyd in 200 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 16 Stunden lang an der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Dann wurde der überschüssige Baryt durch dreistündiges Einleiten von Kohlensäure gefällt. Das Bariumcarbonat wurde abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Die Lösung enthielt noch durch Kohlensäure nicht fällbares Baryt, zu dessen Entfernung die Lösung mit der äquivalenten Menge wäßriger Ammoniumsulfatlösung versetzt wurde. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und das Filtrat im Vakuum bei 40° auf ein kleines Volumen eingeengt. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator

über Schwefelsäure eingetrocknet, pulverisiert und mit Essigsäureäthylester dreimal ausgezogen. Aus der eingeengten Flüssigkeit krystallisierte die Verbindung in hellgelben Nadeln. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung nochmals aus Essigsäureäthylester umkrystallisiert.

3,670 mg Subst.: 7,830 mg $CO_2$, 1,710 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{21}H_{22}O_{10}$ | Ber. | C 58,06 | H 5,06 |
| | Gef. | „ 58,17 | „ 5,17 |

Das Glucobutein krystallisiert in hellgelben Nadeln, die bei 185—186° schmelzen.

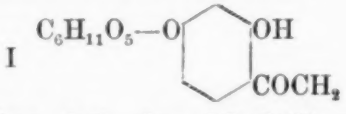
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

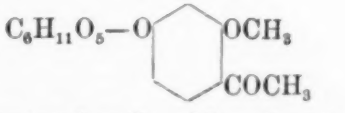
# Über die Konstitution des Glucoresacetophenons und neue synthetische Glucoside

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 18. November 1942)

Vor kurzem teilte ich in diesem Journale[1]) die Synthese des Glucoresacetophenons mit durch Kondensation von Acetobromglucose mit Resacetophenon und nachfolgender Verseifung des Tetraacetylglucosids zum freien Glucosid. Die Aufstellung der Konstitutionsformel gründete sich auf einen Analogieschluß, daß nämlich die Glucosidilierung des Resacetophenons ganz gleich erfolgt, wie die Methylierung desselben. Jetzt gelang es durch Methylierung dieses Glucosids die endgültige Konstitutionsformel aufzustellen. Bei der Methylierung des Glucoresacetophenons mittelst überschüssiges Diazomethan und nachfolgender Hydrolyse wurde als Aglykon Isopäonol erhalten; hiernach ist nachfolgende Konstitutionsformel (I) des Glucoresacetophenons sichergestellt:

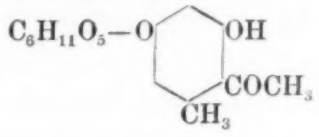
I 


II 


Das bei der Methylierung entstehende Glucoisopäonol konnte auch direkt aus dem Isopäonol gewonnen werden, welche Verbindung ich früher schon[2]) durch Acylwanderung aus Acetylmonomethylresorcin erhalten habe. Das Isopäonol wurde mit Acetobromglucose in Chinolinlösung durch Silberoxyd zum Tetraacetylglucoisopäonol kondensiert. Durch Verseifung des Acetylderivates mit verdünnter Barytlauge bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Glucoisopäonol (II) erhalten.

[1]) J. prakt. Chem. [2] **160**, 33 (1942).
[2]) J. prakt. Chem. [2] **136**, 208 (1933).

Es unterscheidet sich durch viel geringere Löslichkeit von dem früher schon synthetisiertem Glucopäonol[1]), welches auch in der Natur vorkommt. Schließlich habe ich auch das Glucosid des Orcacetophenons synthetisiert, da das Orcin und Äther desselben in der Natur sehr verbreitet sind. Das Orcacetophenon wurde in Chinolin gelöst und mit Acetobromglucose bei Gegenwart von Silberoxyd kondensiert, wodurch das Tetraacetylglucoorcacetophenon erhalten wurde. Aus dem Acetylderivat wurde durch Verseifung mit kalter Barytlauge das Glucoorcacetophenon erhalten (III):

III 


## Versuchsteil

### Methylierung des Glucoresacetophenons

1 g Glucoresacetophenon wurde in 70 ccm abs. Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung mit einer ätherischen, aus 10 g Nitrosomethylcarbamid entwickelten Diazomethanlösung nach und nach versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wonach es sich frei von Diazomethan erwies. Der Äther wurde abdestilliert und der Methylalkohol bis auf 10 ccm eingeengt. Man fügt 2 g Natriumhydroxyd hinzu und erwärmt zum Sieden $^1/_2$ Stunde lang. Nachher säuert man mit verd. Salzsäure an und extrahiert die Reaktionsflüssigkeit öfter mit Äther. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Ligroin umkrystallisiert und lieferte so das bei 138° schmelzende Isopäonol, welches mit meinem früheren Präparat[2]) identifiziert wurde.

### Tetraacetylglucoisopäonol

Das zu diesem Versuch nötige Isopäonol wurde aus Monomethylresorcin nach der Hoeschschen Synthese[3]) gewonnen und von dem gleichzeitig entstehenden Päonol durch Wasser-

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1122 (1914).

dampfdestillation getrennt. Aus 10 g Monomethylresorcin wurden 2,3 g Isopäonol erhalten. 3 Isopäonol und 7,4 g Acetobromglucose wurden in 10 ccm wasserfreiem Chinolin gelöst mit 2,6 g Silberoxyd versetzt und 20 Minuten lang mit dem Glasstab gerührt. Durch zeitweises Eintauchen des Reaktionsgefäßes in kaltes Wasser wurde eine Temperaturerhöhung vermieden. Dann wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang in den Exsiccator gestellt. Die Reaktionsmasse wurde mit 60 ccm Eisessig übergossen, gut durchgerührt und durch 2 Faltenfilter in je 750 ccm Wasser filtriert, wobei sich das Reaktionsprodukt ausschied. Jedes Filter wurde mit 20 ccm Eisessig nachgewaschen und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde das Produkt durch ein Faltenfilter filtriert mit Wasser oft ausgewaschen und auf Filtrierpapier bis zum nächsten Tage getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 5,8 g.

3,182 mg Subst.: 6,474 mg $CO_2$, 1,580 mg $H_2O$.

$C_{23}H_{28}O_{12}$ Ber. C 55,64 H 5,64 Gef. C 55,47 H 5,51

Das Tetraacetylglucoisopäonol krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 129—130° schmelzen.

### Glucoisopäonol

3 g fein gepulvertes Tetraacetylglucosid wurden mit einer Lösung von 12 g Bariumhydroxyd in 200 ccm Wasser 16 Stunden lang an der Schüttelmaschine bei gewöhnlicher Temperatur in Bewegung gehalten. Dann wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, das Bariumcarbonat abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum bei 40° auf ein kleines Volumen eingeengt. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingetrocknet, der Rückstand pulverisiert und 3-mal mit Essigsäureäthylester extrahiert. Beim Einengen des Lösungsmittels krystallisiert das Glucosid aus. Zur weiteren Reinigung wurde das Glucosid nochmals aus Essigsäureäthylester umkrystallisiert. Ausbeute 1,1 g.

3,002 mg Subst.: 5,862 mg $CO_2$, 1,102 mg $H_2O$.

$C_{14}H_{20}O_8$ Ber. 51,16 H 4,05 Gef. C 53,29 H 4,07

Das Glucoisopäonol krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 171—172° schmelzen. Das Glucosid löst sich leicht in Wasser und Alkohol. In kaltem Essigsäureäthylester ist es schwer löslich, leicht dagegen in warmen.

### Tetraacetylglucoorcacetophenon

Das zu dieser Synthese nötige Orcacetophenon stellte ich aus Orcin nach dem Hoeschschem Verfahren[1]) dar. Aus 5 g wasserfreiem Orcin wurden 2,4 g erhalten. 2 g Orcacetophenon und 4,9 g Acetobromglucose wurden in 10 ccm wasserfreiem Chinolin gelöst, mit 1,7 g Silberoxyd versetzt und 15 Minuten lang mit dem Glasstab gerührt. Das Reaktionsgefäß wurde zeitweise durch kaltes Wasser gekühlt. Dann wurde die Reaktionsmasse auf 1 Stunde in den Exsiccator gelegt. Hierauf fügte man 60 ccm Eisessig zur Reaktionsmasse, rührte gut durch und filtrierte durch 2 Faltenfilter in je 750 ccm Wasser. Jedes Filter wurde mit 20 ccm Eisessig ausgewaschen. Am nächsten Tag wurde der ausgefallene Niederschlag durch einen Faltenfilter abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Die Substanz wurde auf Filtrierpapier getrocknet und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert.

3,192 mg Subst.: 6,540 mg $CO_2$, 1,618 mg $H_2O$.

$C_{23}H_{28}O_{12}$ Ber. C 55,64 H 5,64 Gef. C 55,85 H 5,65

Das Tetraacetylglucoorcacetophenon bildet farblose Nadeln, die bei 127—128° schmelzen.

### Glucoorcacetophenon

3 g fein gepulvertes Tetraacetylglucoorcacetophenon wurden mit einer Lösung von 12 g Barythydrat in 200 ccm Wasser 16 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur an der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Nachher wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, das Bariumcarbonat abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum bei 40° auf ein kleines Volumen eingeengt, die Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure voll-

[1]) A. a. O.

kommen eingetrocknet. Der gepulverte Rückstand wurde mit Essigsäureäthylester 3-mal ausgezogen und die Lösung eingeengt. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Glucosid aus. Ausbeute 1,2 g. Zur weiteren Reinigung wurde das Glucosid nochmals aus Essigsäureäthylester umkrystallisiert.

4,790 mg Subst.: 9,620 mg $CO_2$, 2,675 mg $H_2O$.

$C_{15}H_{20}O_8$ Ber. C 54,87 H 6,09 Gef. C 54,73 H 6,24

Das Glucoorcacetophenon bildet farblose Nadeln, die bei 189—190° schmelzen. Das Glucosid ist leicht löslich in Wasser. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, leicht dagegen in warmem Essigsäureäthylester. Die wäßrige Lösung des Glucosids wird von Eisenchlorid blutrot gefärbt.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

# Die chemische Molekulargewichtsbestimmung von Polystyrolen, II[1,2])

Von **Werner Kern** und **Hermann Kämmerer**

(Eingegangen am 8. Dezember 1942)

In einer vorangehenden Arbeit[3]) wurde gezeigt, daß peroxydische Katalysatoren vom Typus des Benzoylperoxyds bei der Polymerisation des Styrols in die entstehenden Makromoleküle eingebaut werden. Wendet man „gekennzeichnete Katalysatoren" wie z. B. das p-Brombenzoylperoxyd an, so läßt sich nach der Reinigung der Polystyrole durch häufiges und sorgfältiges Umfällen und Fraktionieren der eingebaute Katalysator durch eine einfache Brombestimmung ermitteln. So konnte gezeigt werden, daß bei der katalytischen Polymerisation von Styrol bei 50° C mit p-Brombenzoylperoxyd in jedem Makromolekül etwa 4 Bromatome eingebaut werden.

Es besteht also ein Zusammenhang zwischen der Molekülgröße und dem Bromgehalt. Als einfachste Annahme hat zu gelten, daß bei der Aktivierungsreaktion ein vollständiges Katalysatormolekül beim Kettenbeginn als „Endgruppe" eingebaut wird und 2 wachsende Ketten beim Kettenabbruch sich absättigen, wenn auch nicht ausgeschlossen werden kann, daß die Polystyrolmakromoleküle verzweigt sind und die gefundene „Bromatomzahl" ein Maß dieser Verzweigung darstellt. Diese Frage wird durch die Untersuchung von Polystyrolen, die durch Polymerisation bei höheren Temperaturen erhalten werden und

---

[1]) 311. Mitt. über makromolekulare Verbindungen. 310. Mitt. vgl. H. Staudinger u. W. Döhle, J. prakt. Chem. [2] **161**, 219 (1942).

[2]) H. Kämmerer, Diss. Freiburg/Br. 1941.

[3]) W. Kern u. H. Kämmerer, J. prakt. Chem. [2] **161**, 81 (1942).

deshalb einen höheren Verzweigungsgrad aufweisen[1]), entschieden werden können, muß aber einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Ergebnisse unserer früheren Arbeit[2]), die sich mit dem Nachweis und der Auswertung des Bromgehaltes der durch Polymerisation mit p-Brombenzoylperoxyd erhaltenen Polystyrole beschäftigte, durch eine davon unabhängige analytische Bestimmung zu ergänzen und zu sichern. Dies ist mit Hilfe der Elementaranalyse, und zwar der C- und H-Bestimmung möglich. In der Tab. 1 sind für einige Polystyrole[3]), deren Herstellung und Reinigung in der früheren Arbeit beschrieben ist, die durchschnittlichen Molgewichte $\overline{M}$ und die Elementaranalysen (C, H, Br) zusammengestellt. Man erkennt eindeutig, daß der C- und H-gehalt mit zunehmender Molekülgröße ansteigt, während der Bromgehalt, wie schon früher gezeigt, abnimmt. Da die Summe von C, H und Br deutlich und außerhalb der Fehler-

**Tabelle 1**

Mittleres Molekulargewicht $\overline{M}$ und Elementaranalyse von mit p-Brombenzoylperoxyd polymerisierten und hochgereinigten Polystyrolen

| Fraktion | $\overline{M}$ | Elementaranalyse | | | Summe CHBr | $C_{St}$ | $H_{St}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | H | Br | | | |
| F 11 XII 6 | 13400 | 88,40 | 7,22 | 2,98 | 98,60 | 92,34 | 7,66 |
| F 37 XII 6 | 13800 | 89,36 | 7,50 | 2,55 | 99,41 | 92,16 | 7,84 |
| F 36 XII 5 | 13900 | 88,44 | 7,35 | 2,98 | 98,77 | 92,22 | 7,78 |
| F 17/1c XII | 19100 | 89,58 | 7,56 | 2,10 | 99,34 | 92,14 | 7,86 |
| F 11 XII 2 | 21200 | 89,71 | 7,14 | 1,90 | 98,75 | 92,57 | 7,43 |
| F 17/1b XII | 22500 | 89,76 | 7,52 | 2,08 | 99,36 | 92,20 | 7,80 |
| F 14/1c XII | 25200 | 90,12 | 7,41 | 1,83 | 99,36 | 92,34 | 7,66 |
| F 36 XII 1 | 27900 | 90,53 | 7,44 | 1,37 | 99,34 | 92,36 | 7,64 |
| F 14/1b XII | 29100 | 90,76 | 7,53 | 1,09 | 99,38 | 92,52 | 7,48 |
| F 37 XII 2a | 46600 | 90,82 | 7,66 | 0,85 | 99,33 | 92,25 | 7,75 |
| | | | | | Für $C_8H_8$ berechnet: | 92,25 | 7,75 |

[1]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935); G. V. Schulz, Z. physikal. Chem. (B) **44**, 227 (1939).

[2]) W. Kern u. H. Kämmerer, J. prakt. Chem. [2] **161**, 81 (1942).

[3]) Die Signatur der Produkte erfolgt wie früher. F bedeutet also Fraktion, die nachfolgende arabische Zahl die Nnmmer des Polymerisats, die römische Ziffer die Zahl der Umfällungen, die weitere arabische Zahl die Nummer der Fraktion, ein weiterer Buchstabe bezeichnet eine Unterfraktion. Man vergleiche W. Kern u. H. Kämmerer, a. a. O. S. 99.

grenze kleiner als 100 ist, so geht hieraus weiterhin hervor, daß außer den analytisch erfaßten Elementen auch noch Sauerstoff am Aufbau beteiligt ist.

Es kann sich sicher dabei um keine Verunreinigungen handeln; denn berechnet man auf Grund des Br-Gehaltes den C- und H-Gehalt, der auf das eingebaute p-Brombenzoylperoxyd entfällt, zieht diese Anteile von den gefundenen C- und H-Werten ab, und rechnet die verbleibenden C- und H-Anteile des Polystyrols auf $C + H = 100$ um, so erhält man Werte, die denen für reines Polystyrol innerhalb der Fehlergrenzen entsprechen ($C_{St}$ und $H_{St}$ der Tab. 1). Wir nehmen deshalb für die weiteren Berechnungen an, daß die p-Brombenzoylperoxydmoleküle vollständig in die Polystyrolmakromoleküle eingebaut sind. Damit ergibt sich aus der CH-Bestimmung eine von der direkten Brombestimmung unabhängige Berechnung des in die Makromoleküle eingebauten Katalysatorgehalts, und damit der Bromatomzahl. Zieht man nämlich von 100 die Summe von C und H ab, so ergibt die Differenz den Prozentgehalt an Br und O, der auf den eingebauten peroxydischen Katalysator entfällt. Da im p-Brombenzoylperoxyd auf 2 Bromatome 4 Sauerstoffatome kommen, so errechnet sich daraus der Bromgehalt auf einem von der analytischen Brombestimmung unabhängigen Wege. In der Tab. 2 sind die so errechneten Bromgehalte den direkt analytisch bestimmten gegenübergestellt.

Tabelle 2

Berechnung der Bromgehalte von mit p-Brombenzoylperoxyd polymerisierten und hochgereinigten Polystyrolen aus der CH-Analyse

| Fraktion | Summe C + H | 100 − (C + H) = Br + O | Br berechnet aus C + H | Br gefunden |
|---|---|---|---|---|
| F 11 XII 6 | 95,62 | 4,38 | 3,13 | 2,98 |
| F 37 XII 6 | 96,86 | 3,14 | 2,24 | 2,55 |
| F 36 XII 5 | 95,79 | 4,21 | 3,01 | 2,98 |
| F 17/1c XII | 97,14 | 2,86 | 2,04 | 2,10 |
| F 11 XII 2 | 96,85 | 3,15 | 2,25 | 1,90 |
| F 17/1b XII | 97,28 | 2,72 | 1,94 | 2,08 |
| F 14/1c XII | 97,53 | 2,47 | 1,76 | 1,83 |
| F 36 XII 1 | 97,97 | 2,03 | 1,45 | 1,37 |
| F 14/1b XII | 98,29 | 1,71 | 1,22 | 1,09 |
| F 37 XII 2a | 98,48 | 1,52 | 1,08 | 0,85 |

Die Übereinstimmung ist unter Berücksichtigung der Fehler der Elementaranalyse eine sehr gute. Sie darf gleichzeitig als eine Bestätigung unserer Anschauung gewertet werden, nach der peroxydische Katalysatoren bei der Polymerisation in die entstehenden Makromoleküle eingebaut werden. Bei der Anwendung gekennzeichneter Katalysatoren, wie z. B. des p-Brombenzoxylperoxyds, ergibt sich dadurch eine chemische Molekülgrößenbestimmung, die sich auf 2 völlig unabhängige analytische Methoden gründet. Alle Folgerungen, die wir in der vorhergehenden Arbeit gezogen haben, gewinnen dadurch erheblich an Sicherheit.

Die Arbeit wurde im Chem. Laboratorium der Universität Freiburg/Br. ausgeführt. Herrn Prof. Staudinger sind wir für seine Unterstützung zu Dank verpflichtet. Dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau, den Werken Höchst und Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie A.-G., die unsere Arbeit unterstützten, danken wir ergebenst, ebenso der Justus Liebig-Ges. zur Förderung des chem. Unterrichts, die ein Stipendium an H. K. gewährte.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands in Riga
Vorstand: Prof. Dr. M. Straumanis

# Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung, II

Von **B. Jirgensons**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 24. November 1942)

In einigen unlängst veröffentlichten Arbeiten wurde gezeigt, daß Casein und andere Proteine bei Desaminierung in Linearproteine umgewandelt werden[1]). Das Hauptmerkmal, das solche Umwandlung kundgibt, ist die sehr beträchtliche Zunahme der Viscosität der Lösungen. Während 0,1—0,5 % Lösungen des Caseins oder Albumins eine spezifische Viscosität ($\eta_{sp}$) von etwa 0,02—0,1 haben, beträgt die $\eta_{sp}$ von ebenso konzentrierten Lösungen der Desaminoproteine 0,4—2,0.

In der vorliegenden Arbeit wird über weitere Versuche mit Desaminohämoglobin, sowie Desaminoalbumin berichtet. Es wurde gefunden, daß auch Hämoglobin bei der Desaminierung in ein Linearprotein umgewandelt wird. Werden die Desaminoproteine in möglichst verdünnter Lauge gelöst, so erhält man besonders zähe Lösungen. So hatte z. B. eine 0,072 %-ige neutrale Lösung des Desaminoalbumins $\eta_{sp} = 2{,}42$. Im Falle sehr kleiner Laugekonzentration erniedrigt sich die Viscosität nur sehr wenig mit der Zeit, oder in einigen Fällen sogar erhöht sie sich.

Es ist auch interessant, daß hinsichtlich der Koagulation durch Neutralsalze die Desaminoproteine sich sehr ähnlich verhielten: alle untersuchten Desaminoproteine sind z. B. durch

[1]) B. Jirgensons u. M. Strautmanis, Kolloidn. Schurnal (russ.) 7, 129 (1941); B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **160**, 120 (1942); B. Jirgensons, J. prakt. Chem. (im Druck).

0,1 mol.-$CaCl_2$ leicht koagulierbar. Die unveränderten Proteine, z. B. Albumin einerseits und Casein anderseits, sind in dieser Beziehung ganz verschieden: während die Albuminsole sehr beständig gegen $CaCl_2$ sind, kann man die Caseinate leicht auskoagulieren. Charakteristisch dagegen sind die Unterschiede (z. B. eines Desaminoalbumins von einem Desaminohämoglobin) bei der Fällung durch konzentriertes Calciumchlorid und varriierende Mengen eines Alkohols. Die Fällungseffekte sind bei solcher Arbeitsweise praktisch unabhängig vom $p_H$[2]).

## Beschreibung der Versuche

A. Desaminohämoglobin. Als Ausgangssubstanz wurden Hämoglobine von der Firma E. Merck verwendet. Diese erwiesen sich bei einer spektroskopischen Untersuchung als Gemische von Oxy- und Methämoglobin. Zwei Proben wurden desaminiert, die eine wurde in Gegenwart von 2n-Essigsäure eine kurze Zeit mit salpetriger Säure behandelt, die andere dagegen in verd. Essigsäure eine längere Zeit desaminiert.

Desaminohämoglobin I: 4 g Hämoglobin wurden in 80 ccm dest. Wasser gelöst, filtriert und mit einer Lösung von 5 g $NaNO_2$ in 20 ccm Wasser versetzt. Dabei erfolgten keine sichtbaren Veränderungen. Nun wurde bei 15° unter ständigem Umrühren tropfenweise so viel konz. Essigsäure zugesetzt, bis die Säurekonzentration im Gemisch 2n war. Die Desaminierung erfolgt sehr rasch, wobei ein dunkelgrüner Niederschlag sich bildete. Nach 2-stündigem Stehen bei + 15° wurde der Niederschlag abgenutscht, mit warmem Wasser (bis zum Verschwinden der sauren Reaktion), dann mit Alkohol und Äther gewaschen. (Das Filtrat war fast farblos, also ist die Häminkomponente bei dem Desaminoprotein geblieben.) Die graugrüne Substanz wurde im Vakuumexsiccator und weiter 3 Stunden bei 90—95° getrocknet.

Desaminohämoglobin II: 4,0 g Hämoglobin wurden ebenso wie oben beschrieben gelöst und mit so viel 3n-Essigsäure versetzt, daß die Säure im Gemisch 0,25n war. Dabei erfolgen keine besonderen Veränderungen. Nun wurde langsam, unter ständigem Rühren gelöstes Natriumnitrit (5 g in 20 ccm Wasser) zugesetzt, wobei bald ein Niederschlag des Desaminohämoglobins sich bildete. Das Gemisch wurde 24 Stunden bei + 15° stehen gelassen und dann abgenutscht. Der Niederschlag wurde weiter ebenso wie im ersten Fall behandelt.

Die für die Analysen bestimmten Proben der Desaminohämoglobine sowie der Hämoglobine wurden fein gepulvert und parallel bei derselben Temperatur getrocknet. Die N-Bestimmungen wurden nach der Methode von Dumas (mikro) ausgeführt.

---

[2]) B. Jirgensons, Koll.-Beihefte **44**, 285 (1936); Koll.-Z. **99**, 314 (1942).

Tabelle 1

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hämoglobin I . . . . | 15,60% N | Hämoglobin II . . . . | 14,50% N |
| Desaminohämoglobin I | 14,34% N | Desaminohämoglobin II | 14,12% N |
| Differenz | 1,26% N | Differenz | 0,38% N |

Da Hämaglobin etwa 8% Lysin enthält und Lysin 9,58% N in Form freier Aminogruppen, so sollte bei vollständiger Desaminierung der freien $-NH_2$ der N-Verlust 0,76% betragen. Die gefundene Differenz ist bei dem Desaminohämoglobin I größer, bei dem zweiten Präparat aber geringer.

Das Desaminohämoglobin löste sich nicht in Wasser, oder organischen Lösungsmitteln, auch nicht in Säuren. In Laugen geht es unter vorheriger Quellung langsam in Lösung. Die Lösungen sind grünlichbraun gefärbt. Durch Säuren, sowie durch Neutralsalze kann man die Substanz aus den basischen Lösungen leicht ausfällen. Starke Trübung entsteht schon nach der Zugabe von einigen Tropfen 0,2 m-$CaCl_2$ oder 1 n-NaCl.

Die Lösungen des Desaminohämoglobins sind sehr zäh. 0,5—1,0%-ige Lösung in 0,01—0,02 n-NaOH ist eine typische Gellösung. Die spezifische Viscosität solcher Lösungen liegt zwischen 1,0—6,5 und fällt mit der Zeit. Bei verdünnten 0,03—0,3%-igen Lösungen dagegen fällt die $\eta_{sp}$ mit der Zeit nur dann, wenn ein Laugeüberschuß vorhanden ist. Haben wir keinen Laugeüberschuß, so bleibt die Viscosität praktisch konstant. Nur bei sehr alten Lösungen, wo eine Zersetzung durch Faulnisbakterien eintritt, wurde dann weiter eine Erniedrigung der Viscosität beobachtet.

Die Viscosität wurde mit einem Wi. Ostwaldschen Viscosimeter, der den Wasserzahl von 80,0 Sekunden hatte, bei + 25° im Thermostaten ausgeführt.

Die für die Messungen bestimmten Lösungen wurden durch Auflösen von 0,25 oder 0,50 g Substanz in 50 ccm 0,005, 0,01 oder 0,02 n-NaOH hergestellt. Die Substanz wurde mehrere Stunden mit der Lauge angerührt, über Nacht stehen gelassen und die Lösung dann durch ein Glasfilter von Ungelöstem abgetrennt. In den meisten Fällen war die Auflösung vollständig.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen dargestellt.

Tabelle 2

Vergleich der $\eta_{sp}$ beider Desaminohämoglobine verschiedener Konzentration ($c$). Grundlösung: 0,5 g Substanz in 50 ccm 0,02 n-NaOH. Messungen 24 Stunden nach der Herstellung

| Desaminohämoglobin I | | Desaminohämoglobin II | |
|---|---|---|---|
| $c$ % | $\eta_{sp}$ | $c$ % | $\eta_{sp}$ |
| 1,0 | 1,13 | 1,0 | 0,381 |
| 0,50 | 0,629 | 0,50 | 0,232 |
| 0,25 | 0,382 | 0,25 | 0,133 |
| 0,125 | 0,281 | | |
| 0,06 | 0,181 | | |

Die verdünnteren Lösungen wurden aus der Grundlösung (1 %) durch fortschreitende Verdünnung mit dest. Wasser hergestellt. Wie aus der Tab. 2 ersichtlich ist, sind die Lösungen des Desaminohämoglobins II viel weniger zäh als die Lösungen des I. Die Lösungen des unveränderten Hämoglobins in 0,02 n-NaOH sind aber noch viel weniger viscos. So hatte eine 0,5 %-ige Lösung des Hämoglobins $\eta_{sp} = 0{,}062$. Auch eine 1 Tag alte Lösung des Hämoglobins in 1 n-Essigsäure hatte eine $\eta_{sp}$ von nur 0,050.

Die in der Tab. 2 beschriebenen Lösungen sind basisch. In solchen basischen Lösungen fällt die Viscosität mit der Zeit sehr beträchtlich, wie es aus der Tab. 3 ersichtlich ist.

Tabelle 3

Desaminohämoglobin I, 0,25 g in 50 ccm 0,01 n-NaOH. Erniedrigung der Viscosität mit der Zeit

| 18 Stdn. alte Lösung | | 60 Stdn. alte Lösung | | 106 Stdn. alte Lösung | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c$ % | $\eta_{sp}$ | $c$ % | $\eta_{sp}$ | $c$ % | $\eta_{sp}$ |
| 0,50 | 1,39 | 0,50 | 0,938 | 0,50 | 0,602 |
| 0,25 | 0,681 | 0,25 | 0,598 | 0,25 | 0,409 |
| 0,125 | 0,397 | 0,125 | 0,363 | 0,125 | 0,225 |
| 0,06 | 0,257 | 0,06 | 0,221 | 0,06 | 0,136 |
| 0,03 | 0,130 | 0,03 | 0,102 | 0,03 | 0,052 |

Wird die Substanz in 0,05 n-NaOH gelöst (z. B. 0,5 g in 50 ccm 0,05 n-NaOH), so fällt die $\eta_{sp}$ schon nach 1 bis 2 Tagen

auf 0,05—0,15. Die minimalste Laugekonzentration, in der man Desaminohämoglobin zu 0,5% auflösen kann, ist 0,005 n. Solche Lösungen haben einen $p_H$ von ~ 7, wobei die Viscosität so groß ist, daß die Messungen im Falle 0,5%-iger Lösung oft nur nach einer mechanischen Vorbehandlung, z. B. Filtrieren durch ein Glasfilter unter Druck, möglich ist. Aus den Tabellen 4 und 5 ist nun zu ersehen, daß die Viscosität solcher Lösungen, besonders im Fall kleiner $c$, praktisch unverändert bleibt, oder sogar noch sich erhöht.

Tabelle 4

Desaminohämoglobin I, 0,25 g in 50 ccm 0,005 n-NaOH. Einfluß der Zeit und Konzentration

| Messungen 20 Std. nach d. Herstellung | | 66 Std. nach d. Herstellung | |
|---|---|---|---|
| $c$ % | $\eta_{sp}$ | $c$ % | $\eta_{sp}$ |
| 0,50 | 4,48 | 0,50 | 3,55 |
| 0,25 | 1,01 | 0,25 | 1,60 |
| 0,125 | 0,375 | 0,125 | 0,783 |
| 0,06 | 0,181 | 0,06 | 0,457 |
| 0,03 | 0,070 | | |

Tabelle 5

Desaminohämoglobin II, 0,25 g in 50 ccm 0,005 n-NaOH. Einfluß der Zeit und Konzentration

| Messungen 24 Std. nach Herstell. | | Nach 72 Std. | | Nach 140 Std. | |
|---|---|---|---|---|---|
| $c$ % | $\eta_{sp}$ | $c$ % | $\eta_{sp}$ | $c$ % | $\eta_{sp}$ |
| 0,8 | 3,96 | 0,8 | 2,82 | 0,8 | 2,49 |
| 0,4 | 1,64 | 0,4 | 1,31 | 0,4 | 1,12 |
| 0,2 | 0,824 | 0,2 | 0,725 | 0,2 | 0,620 |
| 0,1 | 0,422 | 0,1 | 0,471 | 0,1 | 0,350 |
| 0,05 | 0,199 | 0,05 | 0,239 | 0,05 | 0,175 |

In Abb. 1 sind die Resultate der Tab. 4 graphisch dargestellt. Im Falle kleiner $c$ erhöhten sich die $\eta_{sp}$-Werte mit der Zeit.

In der Tab. 6 und Abb. 2 ist der Einfluß von NaCl auf die Viscosität sichtbar. Schon geringe Konzentrationen des Salzes erniedrigen die Viscosität beträchtlich. Bei 0,05 n-NaCl (im Gemisch) beginnen die Gemische mit der Zeit trüb zu werden. Die Viscosität fällt von 0,629 auf 0,231. Jedenfalls

ist auch dann noch die $\eta_{sp}$ des Desaminohämoglobins etwa 7-mal höher als die $\eta_{sp}$ des Hämoglobins.

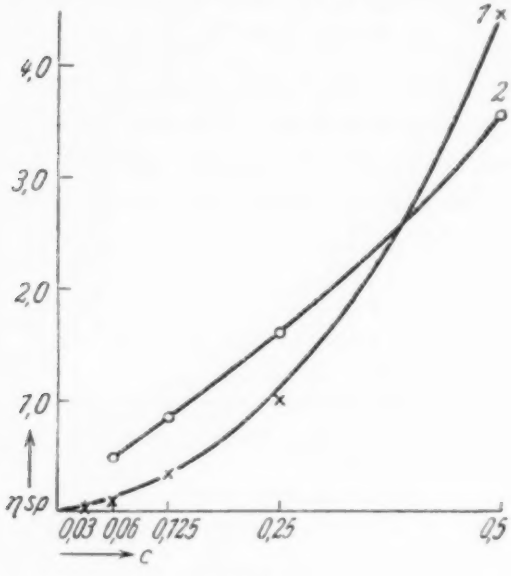



Abb. 1

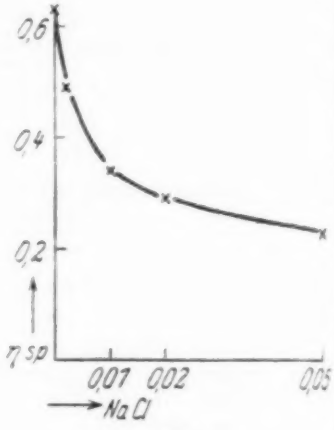



Abb 2

Abb. 1. Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration des Desaminohämoglobins I. Messungen 20 Stunden (Kurve *1*) und 66 Stunden (Kurve *2*) nach Herstellung der Lösungen

Abb. 2. Abhängigkeit der Viscosität einer 0,5%-igen Lösung des Desaminohämoglobins vom NaCl

Tabelle 6

Desaminohämoglobin I, 0,25 g in 50 ccm 0,01 n-NaOH. Einfluß von NaCl

| NaCl Mol i. Liter des Gemisches | $\eta_{sp}$ | |
|---|---|---|
| 0,00 | 0,629 | klare Lösung |
| 0,002 | 0,495 | „ „ |
| 0,010 | 0,343 | „ „ |
| 0,020 | 0,295 | „ „ |
| 0,050 | 0,231 | schwach trübe Lösung |

In Abb. 3 ist ferner der Einfluß von Laugekonzentration auf die Viscosität sichtbar. Eine 1%-ige Lösung des Desaminohämoglobins I in 0,02 n-NaOH wurde mit 0,01 n- oder 0,1 n-HCl bzw. NaOH versetzt, und mit so viel Wasser verdünnt, daß die Konzentration des Proteins im Gemisch 0,5% war. Bei einer bestimmten OH'-Konzentration ist ein Maximum der Viscosität sichtbar. Die Erniedrigung der Viscosität bei sehr

kleiner Laugekonzentration kann aber auch als Folge der Einwirkung des bei der teilweisen Neutralisation gebildeten Natriumchlorids angesehen werden, denn bei direkter Auflösung in möglichst wenig Lauge ist die Viscosität sehr hoch. Übrigens ist die Kurve sehr ähnlich den Kurven des Desaminocaseins, Desaminoalbumins[3]), sowie der Polyacrylsäuren[4]).

Die Lösungen der Desaminohämoglobine wurden auch mit Hilfe der Fällungstitration untersucht[5]). Die Lösungen wurden mit Aceton bis zu beginnender Trübung titriert[6]). Die Endpunkte waren aber unscharf, so daß es schwer war die Resultate quantitativ auszuwerten. Für die Charakterisierung der Substanzen eignet sich hier die Methode der Reihenversuche, wo die Fällung durch variierende Mengen z. B. des

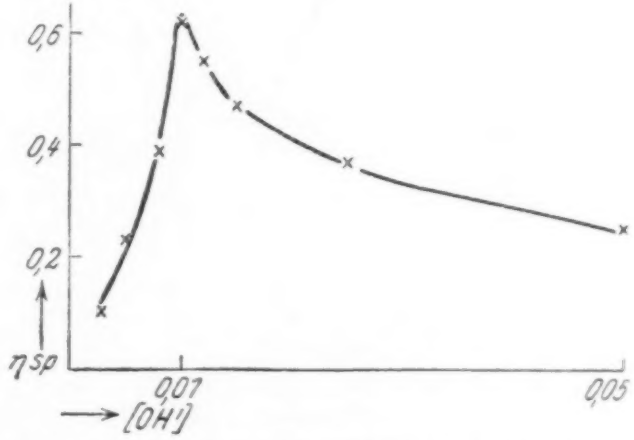



Abb. 3.[7]) Abhängigkeit der Viscosität einer 0,5%-igen Lösung des Desaminohämoglobins von der NaOH-Konzentration

Propylalkohols und konstante Konzentration eines Neutralsalzes (z. B. $CaCl_2$) vorgenommen wird[7]). In eine Reihe von Reagenzgläsern wurde eine bestimmte Menge der Lösung des Desaminoproteins, sowie Salz, Propylalkohol und dest. Wasser gegeben, vermischt und die Koagulation beobachtet. Das Volumen einzelner Gemische in den Reihen war konstant (10 ccm). Jede Reihe bestand aus 9 Gemischen in denen die Konzentration des Proteins und des Salzes konstant waren, und die Konzentration des

[3]) B. Jirgensons, a. a. O., Anm. 1.

[4]) H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. **502**, 201 (1933).

[5]) Über Fällungstitration vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **179**, 321 (1937); G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) **46**, 105 (1940); B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **161**, 30 (1942).

[6]) B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **161**, 30 (1942).

[7]) B. Jirgensons, a. a. O., Anm. 2.

Alkohols regelmäßig anstieg. Die Reihen wurden bis zum nächsten Tag (24 Stunden) beobachtet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 4 sichtbar. Schon vor einer längeren Zeit wurde gefunden, daß bei solcher kombinierten Fällung des Hämoglobins eine Fällungs- und eine Stabilisationszone in den Reihen zu beobachten ist (a. a. O., Anm. 2). Bei 5—30 Vol.-% Propylalkohol fällt Hämoglobin aus, bei 40—60 Vol.-% des Nichtelektrolyts dagegen bleibt es in hochdisperser Lösung. Vergleicht man nun das unveränderte Hämoglobin mit den Desaminohämoglobinen, so ist es auffallend, daß die Desaminohämoglobine stärker stabilisiert werden, als Hämoglobin. Die Konzentration der Proteine war 0,1%, des Calciumchlorids 0,2 Mol/Liter (im Gemisch).

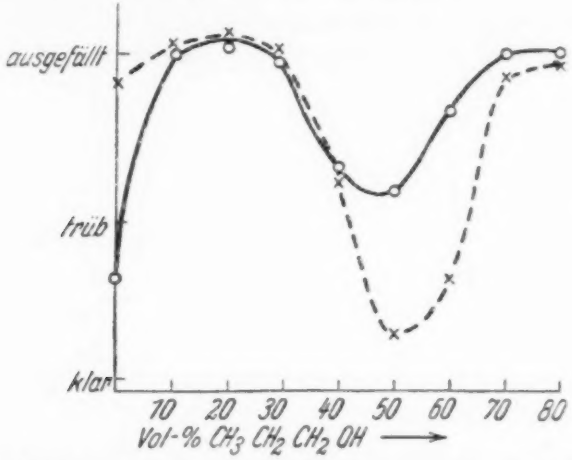



Abb. 4. Flockungsgrad des Hämoglobins und Desaminohämoglobins (gestrichelte Kurve) in Reihen mit konstanter großer $CaCl_2$-Konzentration (0,2 Mol im Liter) und variierenden Mengen des n-Propylalkohols

B. Desaminoalbumin. Es wurden hier hauptsächlich 2 Desaminoalbumine untersucht; das eine wurde durch rasche, das andere durch langdauernde Behandlung mit $HNO_2$ hergestellt.

Desaminoalbumin V: 5 g Ovalbumin (E. Merck) wurden in 100 ccm dest. Wasser gelöst und dialysiert. Die ausgefallenen Globuline wurden abfiltriert. Dann wurde die Lösung mit soviel konz. Essigsäure versetzt, daß die Konzentration der Säure im Gemisch 2n war. Die Desaminierung wurde mit einer Lösung von 10 g $NaNO_2$ in 30 ccm Wasser ausgeführt. Die Nitritlösung wurde langsam zugesetzt. Nach einer kurzen Zeit beginnt das Gemisch zu opaleszieren und trüb zu werden. Gleichzeitig wurde auch Gasentwicklung festgestellt. Nach 2-stündigem Stehen bei +15° wurde das ausgefallene Desaminoalbumin abgenutscht anfangs mit kaltem, dann mit warmem Wasser, weiter mit Alkohol und Äther gewaschen. (Aus dem klaren Filtrat fiel kein weiterer Niederschlag mehr aus.) Die gewonnene Substanz war schwach graugelb gefärbt.

Desaminoalbumin III: 5 g Ovalbumin wurden ebenso wie oben beschrieben gelöst und dialysiert. Die Desaminierung wurde aber mit 10 g $NaNO_2$ in 1 n-Essigsäure ausgeführt. Das Gemisch blieb 24 Stunden bei +15° und am Ende wurde noch 30 Minuten bei 50° erwärmt. Die gewonnene Substanz war hellgelb gefärbt.

Für die N-Bestimmungen genommene Proben wurden fein gepulvert und $2^1/_2$ Stunden bei 85—90° getrocknet. Ebenso getrocknet wurden auch die Bezugsproben des dialysierten Ovalbumins. Die Analysenresultate (Mikro-Dumas) sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

| | | | |
|---|---|---|---|
| Albumin I . . . . . | 14,54% N | Albumin II . . . . . | 14,42% N |
| Desaminoalbumin V . . | 13,67% N | Desaminoalbumin III . | 14,31% N |
| Differenz | 0,87% N | Differenz | 0,11% N |

Da Ovalbumin 6,4% Lysin enthält, sollte bei vollständiger Desaminierung der freien Aminogruppen der Lysinradikale der N-Gehalt um 0,61% vermindert sein. Man kann also daraus schließen, daß bei rascher Desaminierung (Herstellung von V) die Reaktion auch glatt nach dem bekannten Schema verläuft:

$$R{-}NH_2 + HNO_2 \longrightarrow R{-}OH + N_2 + H_2O.$$

Wird aber ein Protein eine längere Zeit mit dem Nitrit–Essigsäure-Gemisch behandelt, so verlaufen anscheinend noch verschiedene Nebenreaktionen (Einführung von Nitroso- sowie Nitrogruppen), wobei der N-Gehalt wieder wächst. Die kleine Differenz von 0,11% im Fall von Desaminoalbumin III ist also kein Beweis dafür, daß die Desaminierung unvollständig war.

Die Desaminoalbumine, gleich den anderen Desaminoproteinen, lösten sich nicht in Wasser, in organischen Lösungsmitteln oder in Säuren. Auch in 6-molarer Harnstofflösung lösten die Desaminoproteine sich nicht auf. Die Desaminoalbumine sind aber löslich in Laugen. Diese Lösungen sind hellgelb bis rotbraun gefärbt. Gelbe Lösungen gab Desaminoalbumin V bei möglichst geringer Laugekonzentration. Bei größerem Laugeüberschuß sind die Lösungen rotbraun. Die Lösungen verhielten sich gegen Neutralsalze ganz anders, als die Lösungen des Albumins. Schon von 0,2 mol.-$CaCl_2$ oder 1 n-NaCl erfolgt Koagulation. In dieser Hinsicht sind alle untersuchten Desaminoproteine sehr ähnlich.

Hinsichtlich der Viscosität verhielten sich diese Lösungen ebenso wie die oben beschriebenen Lösungen der Desamino-

hämoglobine, sowie die früher untersuchten und beschriebenen (a. a. O., Anm. 1) Desaminocaseine und Desaminoalbumine. Neu ist hier erstens die Beobachtung, daß im Falle sehr kleiner Laugekonzentration und kleiner Konzentration des Proteins die Viscosität mit der Zeit sich nicht nur erniedrigen sondern sich auch erhöhen kann. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen zusammengestellt.

Aus der Tab. 8 sind die Resultate mit Desaminoalbumin V zu ersehen. 0,25 g Substanz wurden in 50 ccm 0,01 n-NaOH gelöst. Nach 20 Stunden war die Auflösung vollständig. Die Lösung war ganz klar und hatte eine hellorange Farbe. Auf Lackmus reagierte die Lösung schwach basisch.

Tabelle 8

Desaminoalbumin V, 0,25 g in 50 ccm 0,01 n-NaOH

| Messungen 24 Stunden nach Herstellung der Lösung | | Nach 72 Stunden | |
|---|---|---|---|
| $c$ % | $\eta_{sp}$ | $c$ % | $\eta_{sp}$ |
| 0,50 | 0,512 | 0,50 | 0,421 |
| 0,25 | 0,350 | 0,25 | 0,327 |
| 0,125 | 0,240 | 0,125 | 0,238 |
| 0,06 | 0,152 | 0,06 | 0,142 |
| 0,03 | 0,090 | 0,03 | 0,071 |

Viel zäher sind die fast neutral reagierenden Lösungen (Tab. 9).

Tabelle 9

Desaminoalbumin V, 0,25 g in 50 ccm 0,005 n-NaOH. Klare, hellgelbe Lösung

| Messungen 24 Stunden nach Herstellung der Lösung | | Nach 72 Stunden | |
|---|---|---|---|
| $c$ % | $\eta_{sp}$ | $c$ % | $\eta_{sp}$ |
| 0,50 | 1,85 | 0,50 | 1,52 |
| 0,25 | 1,27 | 0,25 | 0,900 |
| 0,12 | 0,779 | 0,12 | 0,550 |
| 0,06 | 0,412 | 0,06 | 0,311 |
| 0,03 | 0,166 | 0,03 | 0,140 |

Die höchsten Viscositätszahlen wurden bei einer Lösung von Desaminoalbumin V in 0,0032 n-NaOH festgestellt. 0,25 g

Desaminoalbumin V wurden mit 50 ccm 0,0032n-NaOH angerührt und 26 Stunden (unter oftem Umrühren) stehen gelassen. Der größte Teil der Substanz war ungelöst, aber stark gequollen geblieben. Das Gemisch wurde nun durch ein Glasfilter filtriert. Das Filtrat war fast ganz klar und schwach citronengelb gefärbt. Durch Eindampfen und Trocknung wurde die Konzentration bestimmt, wobei sich herausstellte, daß die Substanz nur zu 0,072% sich aufgelöst hatte. Die Messungsergebnisse sind in der Tab. 10 wiedergegeben worden.

Tabelle 10

Desaminoalbumin V mit minimalster NaOH-Konzentration

| $c$ g/Liter | $\eta_{sp}$ | $Z_\eta$ |
|---|---|---|
| 0,72 | 2,42 | 3,36 |
| 0,36 | 1,09 | 3,03 |
| 0,18 | 0,472 | 2,62 |
| 0,09 | 0,198 | 2,20 |

In der Tab. 11 und Abb. 5 sind die Messungsergebnisse mit dem Desaminoalbumin III dargestellt. 0,25 g Substanz wurde in 50 ccm 0,005n-NaOH gelöst, durch Glasfilter filtriert und viscosimetriert. Die Lösung war schwach trüb, strukturiert, neutral auf Lackmus; die Farbe war hellorange.

Tabelle 11

Desaminoalbumin III. Einfluß der Zeit

| $\eta$ gemessen 24 Stunden nach Beginn der Auflösung | | Nach 96 Stunden | |
|---|---|---|---|
| $c$ % | $\eta_{sp}$ | $c$ % | $\eta_{sp}$ |
| 0,50 | 5,20 | 0,50 | 4,33 |
| 0,25 | 1,24 | 0,25 | 1,39 |
| 0,12 | 0,526 | 0,12 | 0,600 |
| 0,06 | 0,225 | 0,06 | 0,243 |

In der Abb. 6 ist ferner die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration im Falle zwei verschiedener NaOH-Konzentrationen graphisch dargestellt. Die Zahlen sind von den Tab. 8 und 9 genommen (erste Spalte). Vergleicht man die Kurven der Abb. 5 und 6 so ist der Gegensatz nicht zu verkennen. Der steile Anstieg der Kurve bei größerem $c$ ist ein Hinweis

auf Strukturierung (im Fall des Desaminoalbumins III). Durch ein grobes Glasfilter filtrierte frische 0,5%-ige Lösung des

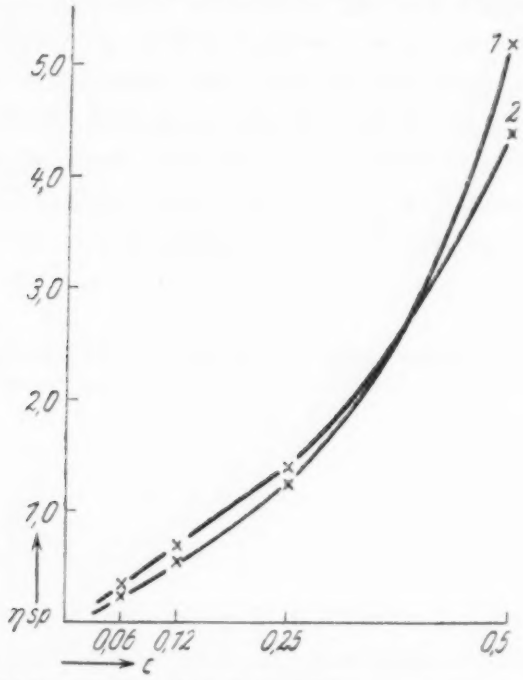



Abb. 5. Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration des Desaminoalbumins III. Messungen 24 Stunden (Kurve *1*) und 96 Stunden (Kurve *2*) nach Herstellung der Lösungen

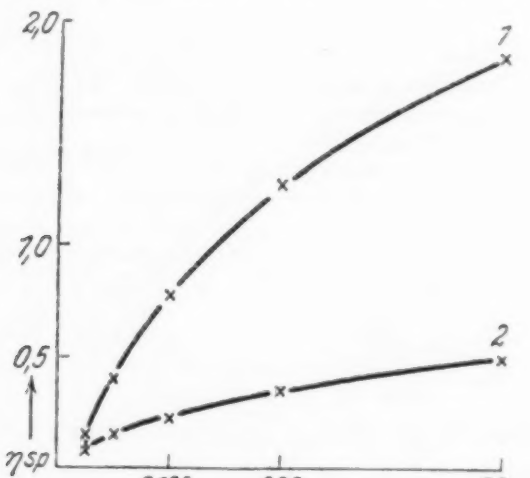



Abb. 6. Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration des Desaminoalbumins V bei verschiedener NaOH-Konzentration. Kurve *1* = NaOH in Grundlösung 0,005 n. Kurve *2* = NaOH in Grundlösung 0,01 n

Desaminoalbumins III kann man als ein Mittelding zwischen einer Lösung und einer Gallerte betrachten, denn beim Fließen durch eine Capillare oder durch ein nicht zu weites Glasrohr kann man mit unbewaffnetem Auge ganz kleine zusammenhängende Gelteilchen sehen. Die Lösungen des Desaminoalbumins V dagegen waren vollständig homogen. Die Viscositätszahlen $Z_\eta = \frac{\eta_{sp}}{c}$ sind in diesem Fall bei größeren Konzentrationen kleiner, als bei kleineren.

Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß die neutralen Lösungen des Desaminoalbumins V schon durch einige Kubikzentimeter 0,1 n-NaCl trüb werden. Auch bei der Fällung durch konz. $CaCl_2$ und variierende Konzentration des Propylalkohols konnte bei 40—60 Vol.-% Propylalkohol keine andauernde Stabilisation beobachtet werden. Hiermit unterscheiden sich diese Lösungen von denen des unveränderten Albumins oder von den Lösungen des Desaminohämoglobins.

## Besprechung der Ergebnisse

Schon in den früheren Arbeiten wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß die sehr hohe Viscosität der Desaminoproteine durch die Denaturierung und Umwandlung in Linearproteine bedingt ist. Durch Wegnahme der freien $NH_2$-Gruppen wird die Bildung der sogenannten Salzbrücken zwischen den benachbarten Peptidketten unmöglich gemacht. Die Entstehung von linearmakromolekularen Stoffen bei Desaminierung ist also insofern geklärt, daß dabei die gegenseitigen Bindungen zwischen den Peptidketten des Sphäroproteins unterbrochen sind, wobei die Ketten sich frei entfalten können.

Vergleicht man verschiedenartig desaminierte Proteine, so ist es auffallend, daß den niedrigsten N-Gehalt gerade diejenigen Produkte hatten, die eine kurze Zeit mit salpetriger Säure behandelt wurden. Die kürzere Zeit desaminierten Produkte lösten sich in verdünntem NaOH auch mit hellerer Farbe, als die lange Zeit (24 Stunden) desaminierten. Das kann durch die bei andauernder Einwirkung von $HNO_2$ verlaufenden Nebenreaktionen erklärt werden, nämlich durch Einführung von Nitroso- und Nitrogruppen in die Moleküle.

Vergleicht man jetzt verschiedene Desaminoproteine: Desaminocasein, Desaminoedestin, Desaminoalbumin und Desaminohämoglobin, so ist allen folgendes gemeinsam: Löslichkeit in Lauge und Farbe der Lösungen, hohe Viscosität, relativ leichte Fällbarkeit durch Neutralsalze, Erniedrigung der Viscosität mit der Zeit bei einem Laugeüberschuß, Abfallen der Viscosität mit zunehmender Salzkonzentration. Die Desaminoproteine sind in mancher Hinsicht den Polyacrylsäuren[8]) ähnlich.

Wichtig ist die Frage über die Gründe der Erniedrigung der Viscosität mit der Zeit. Es wurde schon früher[9]) die Schlußfolgerung gezogen, daß in basischer Lösung die Kettenmoleküle des Desaminoproteins gespaltet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde nun die wichtige Tatsache festgestellt, daß in den Fällen, wo kein Laugeüberschuß vorliegt, die Viscosität mit der Zeit praktisch unverändert bleibt, oder sogar noch ansteigt. Es wurde auch versucht, die Spaltung durch Fällungstitration[9a]) zu beweisen. In den meisten Fällen waren die Trübungspunkte aber so unscharf, daß keine sicheren Schlußfolgerungen möglich waren. Die Versuche sollen noch fortgesetzt werden. Von den bisherigen Ergebnissen kann man nur schließen, daß die Fällbarkeit nicht proportional der Erniedrigung der Viscosität zunimmt. Während die Viscosität sich erniedrigt, bleiben die für die Fällung notwendigen Acetonmengen annähernd konstant. Diese Tatsachen weisen darauf hin, daß parallel der Spaltung mit der Zeit noch andere Umwandlungsvorgänge stattfinden; es ist z. B. möglich, daß die Moleküle parallel der Längsachse sich zusammenlagern, oder daß die faserigen Teilchen sich wieder einrollen.

Man kann nicht leugnen, daß die sehr große Viscositätszunahme nicht nur durch die Fadenform der Moleküle, sondern auch durch die einsinnige Aufladung bedingt ist. Die Moleküle der Desaminoproteine sind keine Zwitterionen mehr, sondern mehrbasische Säuren. In verdünnter Lauge sind diese als Salze

---

[8]) H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. 502, 201 (1933); W. Kern, Z. physik. Chem. (A) **181**, 249 (1937).

[9]) B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **159**, 303 (1942); **160**, 120 (1942).

[9a]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem (A) **179**, 321 (1937); G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) **46**, 105 (1940); B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **161**, 30 (1942).

dissoziiert und haben einsinnig negative Ladung. Durch Zugabe von Salzen wird die Ladung erniedrigt, wobei auch die Viscosität abfällt. Jedoch ist es hier schwer zu entscheiden, wie groß der eigentliche Ladungseffekt ist, denn schon durch 0,1—0,01 n-Neutralsalz erfolgt Koagulation, wobei auch die Teilchenform sich ändern soll. Es ist kein Grund anzunehmen, daß in den trüben Lösungen die Dissymmetrie der Teilchen dieselbe ist, wie in den nicht koagulierten. Viel plausibler ist die Möglichkeit, daß die koagulierten Teilchen mehr kugelförmig sind. Die Abnahme der Viscosität durch Einwirkung der Salze hat ihren Grund nicht nur in der Abnahme der Ladung, sondern ist auch eine Folge der Erniedrigung der Dissymmetrie.

Die Lösungen der Desaminoproteine haben eine große Neigung zur inneren Strukturierung. Durch grobes Glasfilter filtrierte 0,5%-ige Lösungen bestehen oft aus zusammenhängenden kleinen Gelteilchen, die direkt sichtbar sind. Im Falle solcher Gellösungen kehrt sich die $\eta = f(c)$-Kurve oberhalb von $c = 0{,}2—0{,}5\%$ steil nach oben; die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte wachsen mit der Konzentration an[10]). Ein solches Verhalten wurde aber nicht bei allen Desaminoproteinen festgestellt. So ist aus der Abb. 6 zu ersehen, daß beim Desaminoalbumin V die Zunahme der Viscosität mit der Konzentration im Gebiet kleiner Konzentration größer ist, als im Gebiet größerer Konzentration. Wir können also schließen, daß in diesem Fall keine Strukturierung erfolgt und die Moleküle frei beweglich sind.

## Zusammenfassung

Die Desaminierung von Ovalbumin und Hämoglobin wurde weiter untersucht und die Viscosität und Koagulation der Lösungen der Desaminoproteine studiert. Die Lösungen der Desaminoalbumine, Desaminohämoglobine sowie Desaminocaseine zeigen ein fast vollständig übereinstimmendes Verhalten hinsichtlich der Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration, von der Zeit, von der Konzentration der Lauge, sowie der Salzkonzentration. Bei einem Überschuß von Lauge fällt

[10]) Vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, 2. Aufl. 1941. 6. Kapitel.

die Viscosität mit der Zeit. Ist kein Überschuß von Lauge vorhanden, so bleibt die Viscosität praktisch konstant. Durch Neutralsalze erfolgt Trübungsbildung und Erniedrigung der Viscosität. Die Viscositätszahlen ($Z_\eta$) verdünnter Lösungen der Desaminoproteine sind so hoch (0,1—3,3), daß die Desaminoproteine zu Linearkolloiden gerechnet werden können. Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß bei der Desaminierung die Peptidketten entrollt und gegenseitig befreit werden, wobei fadenförmige Moleküle entstehen.

Dem Vorstand des Analytischen Laboratoriums Herrn Prof. Dr. M. Straumanis dankt der Verfasser für das große Entgegenkommen, das er ihm während der Ausführung dieser Arbeit zeigte.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5.
Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany